

**SYNTHESE UND CIRCULARDICHROISMUS
VON OPTISCH AKTIVEN
HEXAHYDROPHENALEN-VERBINDUNGEN**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Gerhard Hoffmann
aus
Helmbrechts /Bay.

Bochum 1979

**SYNTHESE UND CIRCULARDICHROISMUS
VON OPTISCH AKTIVEN
HEXAHYDROPHENALEN-VERBINDUNGEN**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Gerhard Hoffmann
aus
Helmbrechts /Bay.

Bochum 1979

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1976 bis August 1979 am Lehrstuhl für Strukturchemie der Ruhr-Universität Bochum unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Günther Snatzke angefertigt.



Herrn Prof. Dr. G. Snatzke danke ich für wertvolle Anregungen und ausgiebige Diskussionen zur Theorie im Verlauf dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. P. Welzel danke ich für zahlreiche Hinweise zu synthetischen Problemen und meinen Kollegen für die gute Zusammenarbeit und das positive Arbeitsklima.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Theorie zum Benzolchromophor	
2.1.	Elektronische Übergänge des Benzolsystems	
2.1.1.	Phänomenologisches Bild der UV- Spektren	2
2.1.2.	Gruppentheoretische Behandlung des Benzol- Chromophors	3
2.1.3.	Die Feinstruktur der B_{2u} - Bande	5
2.1.4.	Sonderfälle der Substitution	9
2.2.	Der Circular dichroismus von Benzolderivaten	
2.2.1.	Allgemeine Grundlagen	12
2.2.2.	Symmetrische Gegebenheiten für den CD von Benzol-Verbindungen	13
2.2.3.	Ansätze für den CD von Benzol- Derivaten	15
3.	Synthese von Hexahydrophenalen- Derivaten	21
3.0.	Abkürzungen	22
3.1.	Synthese optisch inaktiver Hexahydrophenalen- Derivate	23
3.2.	Synthese optisch aktiver Hexahydrophenalen- Derivate	24
3.2.1.	Synthese der opt. aktiven Schlüsselverbindun- gen (S)- <u>3</u> und (S)- <u>21</u>	25
3.2.1.1.	Reaktionsweg 1 (mit Racematspaltung)	25
3.2.1.2.	Reaktionsweg 2 (mit asymmetrischer Synthese)	28
3.2.2.	Synthese verschiedener Hexahydrophenalen- Derivate	31
3.2.2.1.	Synthese von 1- und 2- substituierten Derivaten	31
3.2.2.2.	Synthese von 3- substituierten Derivaten	40

3.2.2.3.	Synthese mehrfach- substituierter Derivate	41
3.3.	Bestimmung der Enantiomerenreinheit der Verbindungen	
3.3.1.	Bestimmung der Enantiomerenreinheit der Säure (R)- <u>6</u> und der der Folgeprodukte	46
3.3.2.	Bestimmung der Enantiomerenreinheit der Produkte des Reaktionsweges 2 (s. Kap. 3.2.1.2.)	48
4.	Ergebnisse	
4.1.	Circulardichroismus	50
4.1.1.	CD- Werte	50
4.1.2.	CD- Spektren (Auswahl)	57
4.2.	UV- Werte	63
4.3.	Diskussion der Spektren	
4.3.0.	Übersicht der CD- Spektren der Hexahydro-phenalen- Derivate	68
4.3.1.	Die Feinstruktur der 1L_b - Bande	69
4.3.1.1.	Substitution des Typs A (s.Kap.4.3.0.)	70
4.3.1.2.	Substitution des Typs B	72
4.3.1.3.	Substitution des Typs C	78
4.3.1.4.	Tetralin- Derivate	80
4.3.2.	Die Intensitäten und Vorzeichen der 1L_b -Bande	82
4.3.3.	Der CD des Bereichs von 210 - 230 nm	91
4.4.	Der CD von Zwischenprodukten	
4.4.1.	Der CD von Hexahydrophenalen- Ketonen	95
4.4.2.	Der CD der "Styrol"- Derivate	99
4.5.	Folgerungen zur Beschreibung des Cotton-Effektes von Benzol- Derivaten	101
5.	Zusammenfassung	103
6.	Experimenteller Teil	105
7.	Literaturverzeichnis	142

1. EINLEITUNG

Die Messung des Circular dichroismus stellt eine der wenigen Methoden dar, durch die Aussagen über die absolute Konformation (und damit auch über die absolute Konfiguration) von Molekülen zu gewinnen sind.

Um die auftretenden CD-Effekte richtig interpretieren zu können, sind in der Vergangenheit an vielen verschiedenen Chromophoren umfangreiche Untersuchungen angestellt worden, die innerhalb bestimmter Grenzen zu aussagekräftigen Ergebnissen geführt haben.

So war auch der CD des Benzolchromophors Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen. Hierbei wurden, meist abgeleitet aus empirischen Daten, Vorzeichenregeln für die zwei längstwelligsten Absorptionsbanden aufgestellt.

Um die allgemeine Anwendbarkeit dieser Methode zur Strukturaufklärung von optisch aktiven Benzolderivaten (z.B. vielen Naturstoffen) zu erweitern, ist die Aufklärung der genauen Mechanismen für das Zustandekommen des CD dieses relativ komplizierten Chromophors notwendig.

Das Ziel dieser Arbeit war es, durch Synthese von opt. aktiven Benzolderivaten mit spezieller Geometrie Aussagen über die Natur der für die CD-Effekte wesentlichen elektr. und magn. Momente zu machen und so zur Lösung dieses Problems beizutragen.

Die in dieser Arbeit synthetisierten Hexahydrophenalenverbindungen stellen mit ihrem 1,2,3- Substitutionsmuster einen Sonderfall der Substitution dar, wodurch eine Beurteilung der Beiträge der einzelnen Komponenten zum CD- Gesamteffekt vor allem des 1L_b -Übergangs möglich ist.

2. Theorie des Benzolchromophors

2.1. Elektronische Übergänge des Benzol-Systems

2.1.1. Phänomenologisches Bild der UV - Spektren

Die UV- Spektren von Benzol-Derivaten, welche keine Substituenten besitzen, die stark mit dem Benzolchromophor in Wechselwirkung treten (z.B. keine Nitro- und Aminosubstituenten oder konjugierte π -Systeme), weisen im allgemeinen das folgende Bild auf:

Bei 250 - 275 nm ($\epsilon < 500$) eine schwache Absorption, die oft eine ausgeprägte Feinstruktur besitzt.

Bei 200 - 225 nm ($\epsilon < 5000$) eine mittelstarke Bande mit wenig ausgeprägter Feinstruktur.

Bei 180 - 200 nm (ϵ bis 50 000): eine starke Bande ohne sichtbare Feinstruktur.

Durch zahlreiche Arbeiten^{1,2)} konnte nachgewiesen werden, daß diese Übergänge der Elektronenanregung aus den höchsten besetzten π -Orbitalen (HOMO) in die tiefsten unbesetzten π^* -Orbitale (LUMO) zuzuordnen sind.

Als Folge von Elektronenkonfigurationswechselwirkungen ergibt sich eine energetische Aufspaltung der in 0.Näherung entarteten Energien der ersten angeregten Zustände, was zu dem oben angeführten Aussehen der UV- Spektren führt.

Bei Substitution des Benzols mit Gruppen, die das aromatische System nur gering beeinflussen (z.B. Alkyl-, Chlor-, u.ä.) erhält man meist nur eine leichte bathochrome Verschiebung der Bandenlagen ohne prinzipielle Veränderung des Spektrums.

Seit einiger Zeit werden zusätzlich zu diesen drei $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen im Bereich von 180 - 230 nm Banden sowohl theoretisch postuliert ³⁾, als auch spektroskopisch beobachtet ⁴⁾, die vorwiegend auf $\pi \rightarrow 3s$ -Rydberg- oder $\pi \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge zurückgeführt werden.

2.1.2. Gruppentheoretische Behandlung des Benzolchromophors

Das Benzol-System, isoliert betrachtet, besitzt D_{6h} -Symmetrie.

Aus gruppentheoretischen Überlegungen am MO-Schema der π -Elektronen kann man dem höchsten besetzten Orbital (HOMO) die Bezeichnung e_{1g} , dem niedrigsten unbesetzten (LUMO) e_{2u} zuordnen.

Durch formale Multiplikation von e_{1g} und e_{2u} erhält man nach Aufspaltung in irreduzible Darstellungen nach Burnside für diese

$\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge die Symmetrie E_{1u} , B_{1u} und B_{2u} .

Aus den Charakterentabellen für D_{6h} -Symmetrie ist ersichtlich, daß es sich bei B_{1u} und B_{2u} um elektrisch verbotene, beim doppelt entarteten E_{1u} -Übergang aber um einen in der Ringebene polarisierten erlaubten handelt.

Durch Substitution des Benzols wird die Symmetrie erniedrigt und die in der Gruppentheorie üblichen Bezeichnungen innerhalb der D_{6h} -Symmetrie (z.B. B_{2u}) können nicht mehr verwendet werden.

Deshalb soll im Folgenden für analoge Übergänge die von Platt ¹⁰⁾ eingeführte von der Gruppentheorie unabhängige Nomenklatur verwendet werden.

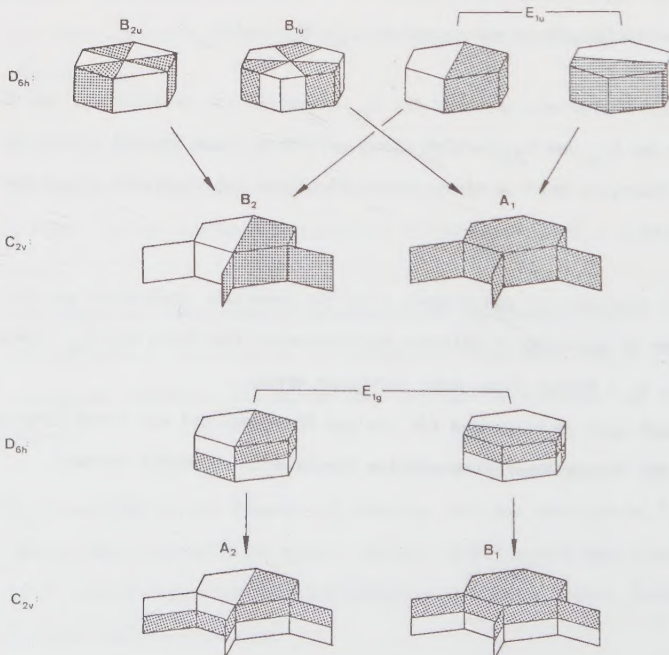
Tab. 1 :

Wellenlängen- bereich	Platt- nomenkl.	Gruppentheor. Bezeichnungen			
		D_{6h}	C_{2v}	C_2	C_s
275- 250 nm	L_b	B_{2u}	B_2	A	A''
225- 205 nm	L_a	B_{1u}	A_1	B	A'
205- 180 nm	B	E_{1u}	A_1, B_2	A, B	A', A''
220- 230 nm	-	E_{1g}	A_2, B_1	A, B	A', A''

(Die unter C_2 aufgeführten Klassen gelten für Tetraline, die unter C_s für Hexahydrophenalen-Verbindungen)

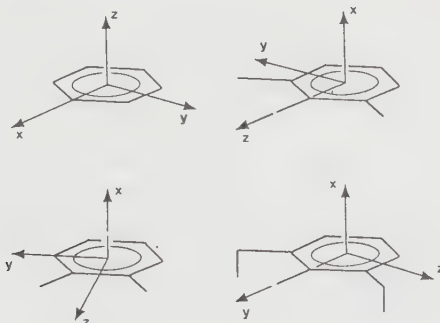
Die Zustandsbilder der Symmetrieelemente verdeutlichen den Wechsel beim Übergang von D_{6h} auf C_{2v} - Symmetrie:

Bild 1 :



Will man bei einem Übergang (z.B. 1L_b) bei verschiedenen Substitutionsmuster die zugehörigen Symmetrieklassen vergleichen, muß berücksichtigt werden, daß konventionsgemäß die Lage der Koordinatensysteme verschieden sein kann.

Bild 2 :



Bei den el. und magn. Momenten, die den einzelnen Symmetrieklassen zugehören, muß für jedes Substitutionsmuster geprüft werden, wie deren Lage relativ zum Benzolring ist.

2.1.3. Die Feinstruktur der B_{2u} - Bande

Wie im Punkt 2.1.2. erläutert, handelt es sich beim B_{2u} -Übergang um einen elektrisch verbotenen Übergang, er dürfte deshalb kein elektr. Moment besitzen und die Oszillatorstärke müßte gleich null sein.

Die Tatsache, daß doch eine Absorption auftreten kann, ist auf zwei prinzipiell verschiedene Ursachen zurückzuführen ⁵⁾:

- a) auf Störung der D_{6h} - Symmetrie durch Vibration und

* Wenn in dieser Arbeit von elektr. und magn. Momenten die Rede ist, handelt es sich um elektr. und magn. Übergangsmomente, die mit der elektronischen Anregung des Moleküls verknüpft sind .

b) auf Störung durch $\sigma \rightarrow \pi$ - Wechselwirkung infolge Einführung von Substituenten

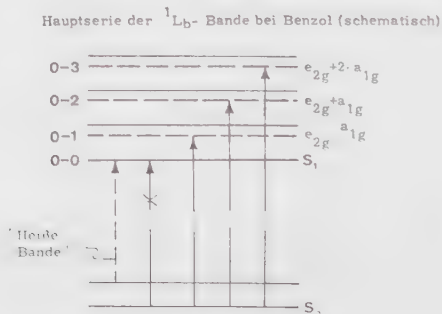
Im Fall a) ist die Aufhebung der D_{6h} -Symmetrie durch geeignete nicht-totalsymmetrische Normalschwingungen Voraussetzung für das Auftreten eines elektrischen Moments.

Hierbei ist entscheidend, daß mindestens eine der Komponenten des direkten Produktes aus Ausgangsorbital (e_{1g}) und Zielorbital (e_{2u}) die gleiche Symmetrie besitzt wie eine der bei Benzol vorkommenden Normalschwingungen ⁶⁾.

Eine für die Durchbrechung des Symmetrieverbots entscheidende Schwingung ist nach Sklar und Teller ⁷⁾ die e_{2g} -Schwingung des elektronisch angeregten Zustandes mit einer Wellenzahl von ca. 520 cm^{-1} (bei Benzol).

Die Energie des schwingungslosen ersten angeregten Zustandes plus einem Quant der e_{2g} - Schwingung bildet die Grundlage für Serien von Absorptionsbanden, an denen verschiedene Normalschwingungen beteiligt sind.

Bild 3 :



Die vorherrschende Serie ist der Kombination von $1 \cdot e_{2g} + 1 \cdot a_{1g}$, $1 \cdot e_{2g} + 2 \cdot a_{1g}$, usw. zuzuordnen ⁵⁾, deren Wellenzahlunterschiede der Einzelbanden von 920 cm^{-1} in den Spektren mit Feinstruktur deutlich hervortreten.

Die Lage des im unsubstituierten Fall im Gas- und Lösungsspektrum nicht zu beobachtenden 0-0-Übergangs wird unter Abzug von 520 cm^{-1} (1 Quant der e_{2g} -Schwingung) von der Wellenzahl des 0-1-Übergangs berechnet.

Im kristallinen Zustand bzw. in Matrix ist der 0-0-Übergang zu beobachten, was auf die hier möglichen starken intermolekularen Wechselwirkungen zurückzuführen ist ⁸⁾.

Manchmal kann man eine kleine zusätzliche Absorptionsbande erkennen, die bei einer größeren Wellenlänge liegt, als die berechnete 0-0-Bande. Bei ihr handelt es sich um eine sog. "heiße" Bande, die auf einen Übergang zurückzuführen ist, der von einem schwingungsangeregten elektronischen Grundzustand in den schwingungsmäßig nicht angeregten ersten elektronisch angeregten Zustand führt ⁸⁾.

Im Fall b), also bei Substitution des Benzolkerns, kommt neben diesem "Vibrationsanteil" I_v noch ein Beitrag I_q zur Oszillatorstärke hinzu, der durch die $\sigma \rightarrow \pi$ -Wechselwirkungen der Substituenten mit dem Benzolkern hervorgerufen wird.

Durch Überlagerung beider Anteile (I_q und I_v) kann eine komplexe Feinstruktur der 1L_b -Bande entstehen.

In diesen Fällen ist zwar eine genaue Ausmessung der Abstände der Einzelmaxima nicht mehr möglich, es kann aber durch Zugrundelegung der berechneten Wellenlänge für den 0-0- Übergang ⁵⁾ beurteilt werden, ob dieser im Spektrum auftritt.

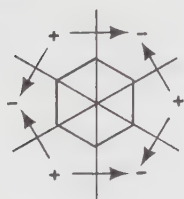
Ist er nicht vorhanden, ist dies ein Hinweis, daß der Anteil I_q gegenüber dem "Vibrationsanteil" I_v klein ist.

2.1.4. Sonderfälle der Substitution

Wie Platt ¹⁰⁾ zeigen konnte, werden durch die Substituenten sog. spektroskopische Momente induziert, deren Vektoren beim 1L_b -Übergang in der Ringebene senkrecht zur Bindung mit den Substituenten liegt.

Aus der Betrachtung der Plattischen Polarisationsdiagramme ist ersichtlich, daß es bei einigen Substitutionstypen, der 1,2,3-tri-, 1,3,5-tri- und der hexa- Substitution, bei gleichen Substituenten zu einer Kompensation der Vektoren kommt.

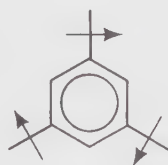
Bild 5 :



$$\mu = 0$$



$$\mu = 0$$



$$\mu = 0$$

Polarisationsdiagramm für B_{2u} nach Platt ¹⁰⁾ mit sog. spektroskopischen Momenten.



Diese Konstellation der Substituenten hat zur Folge, daß der Anteil I_q zur Gesamt-Oszillatorstärke des 1L_b -Übergangs wegfällt und lediglich der durch Vibration erlaubte Anteil I_v (wie im unsubstituierten Fall) übrig bleibt.

Während für die 1,3,5- Trihomosubstitution diese Aussage auch durch die Gruppentheorie geliefert wird (kein erlaubtes μ für die Klasse A_1 in der D_{3h} - Symmetrie), muß für die 1,2,3-trihomosubstituierten Derivate (C_{2v} - Symmetrie) aus gruppentheoretischen Gründen der el. Momentvektor nicht identisch null sein.

Daß die Dipolstärke bei letzteren Verbindungen etwa die Größe der von Benzol bzw. Mesitylen ¹¹⁾ besitzt, beweist eine Kompensation der Übergangsmomente, gemäß der Voraussage von Platt ¹⁰⁾.

Auch die von Schönfelder ¹²⁾ dargestellten 1,3,5- substituierten Verbindungen weisen trotz sehr raumerfüllender Substituenten im UV- Spektrum im Bereich des 0-0-Übergangs nur verschwindend kleine Absorptionsschultern auf.

Dieses Verhalten beschränkt sich interessanterweise nicht auf Trihomosubstituierte Verbindungen, sondern wird, wie Sponer ¹³⁾ darauf hinwies, z.B. auch bei 1,2 - Dimethyl-3-ethylbenzol oder 1,3-Dimethyl-2-ethylbenzol beobachtet.

Neben den Intensitäten gleichen sich z.B. bei 1,2,3- und 1,3,5- Trichlorbenzolen im UV- Lösungsspektrum auch die Feinstrukturen, während sich die von 1,2,4- Trichlorbenzol deutlich davon abhebt. Die Dampfspektren zeigen jedoch bei allen drei Verbindungen unterschiedliche Absorptionslinien ¹⁴⁾.

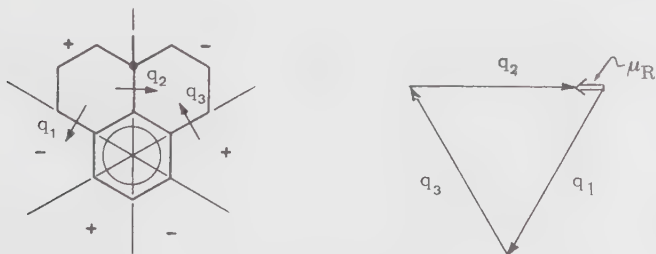
Im Dampfspektrum von 1,2,3- Trimethylbenzol wurde die erste intensive Absorptionslinie bei 36899 cm^{-1} dem 0-0-Übergang zugeordnet ¹⁴⁾. Das Lösungsspektrum in Heptan zeigt die erste Feinstrukturbande bei 37100 cm^{-1} mit $\epsilon = 160$ ^{14a)}.

Der nach Petruska ⁵⁾ errechnete Wert liegt bei 36650 cm^{-1} (mit Ortho-Korrektur). Es könnte sich also bei der längstwelligen starken Absorptionslinie um den 0-1-Übergang mit einem Quant der nicht totalsymmetrischen Schwingungen (analog zur e_{2g} -Schwingung in Benzol) handeln und nicht, wie V.N.Verma et al. ¹⁴⁾ postulieren, um den 0-0-Übergang.

Die in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Hexahydrophenalenderivate besitzen ein 1,2,3- Substitutionsmuster am Benzolkern. Bei diesen Verbindungen sollte sich im Fall von nicht stark voneinander abweichenden q-Werten der Substituenten, also z.B. bei den hier vorliegenden verschiedenen Alkylgruppen, in 1. Näherung eine Kompensation der spektrosk. Momente ergeben.

Der Anteil I_q müßte folglich auch in diesem Fall klein sein.

Bild 6 :



q_1, q_2, q_3 : spektrosk. Momente
 μ_R : resultierendes elektr. Moment

2.2 Der Circulardichroismus von Benzolderivaten

2.2.1. Allgemeine Grundlagen

Bei der Aufnahme eines CD- Spektrums wird der Unterschied zwischen den Absorptionskoeffizienten von linkszirkular- ϵ_L und rechtszirkular polarisiertem Licht ϵ_R gemessen.

$$\Delta\epsilon = \epsilon_L - \epsilon_R \quad (\text{Gl. 1})$$

Die Rotationsstärke R - ein Maß für die Größe des Cotton- Effektes eines bestimmten Elektronenübergangs - ist mit $\Delta\epsilon$ über die Fläche unter der gemessenen CD- Kurve verknüpft ¹⁵⁾.

$$R = K \cdot \int \frac{\Delta\epsilon(\sigma)}{\beta \cdot \sigma} d\sigma \quad (\text{Gl. 2})$$

wobei K eine Konstante, β einen Lösungsmittel-
korrekturfaktor und σ die Wellenzahl darstellt.

Voraussetzung für das Auftreten dieses Effektes ist das gleichzeitige Vorhandensein eines elektrischen und eines magnetischen Übergangsmomentes.

Außerdem ist dabei Bedingung, daß diese beiden Vektoren nicht orthogonal zueinander stehen.

Aus der Theorie ¹⁶⁾ folgt für die Rotationsstärke R die Gleichung 3 :

$$R = \mu \cdot m \cdot \cos(\vec{m}, \vec{\mu}) \quad (\text{Gl. 3})$$

μ und m sind hierbei die absoluten Größen der beiden Vektoren, $\cos(\vec{m}, \vec{\mu})$ ist ihr Zwischenwinkel.

Durch die Gleichungen 2 und 3 läßt sich somit ein Zusammenhang zwischen gemessenen physikalischen Größen und ihrem molekularem Ursprung (μ , m) schaffen.

2.2.2. Symmetriebedingte Gegebenheiten für den CD von Benzolderivaten

Wie in Kapitel 2.2.1. erwähnt ist, sind für das Auftreten eines Cotton- Effektes eines jeden Übergangs gleichzeitig elektrische und magnetische Momente erforderlich, die in der gleichen Richtung Komponenten aufweisen.

Zur Prüfung, ob ein in diesem Sinne voll erlaubter Übergang vorhanden ist, kann man die Übergangsmomente, die mit den verschiedenen Symmetrieklassen korreliert sind, aus den Charakterentabellen der verschiedenen Symmetriegruppen entnehmen.

Die Tabelle ² gibt für einige ausgewählte Punktgruppen in den Klassen, die für den Benzolchromophor maßgebend sind, die erlaubten elektr. und magn. Momente an.

Zum direkten Vergleich der Momente relativ zum Benzolring muß die verschiedene Lage des Koordinatensystems in Abhängigkeit von der Substitution berücksichtigt werden.

Tab. 2 :

Grupp. - theorie	1L_b	1L_a	1B	" e _{2g} "	Bem.
D _{6h}	-	-	u_x, u_y	-	
D _{3h}	m_z	-	u_x, u_y	u_x, u_y	
D _{2h}	μ_y	μ_z	u_y u_z	m_x	
C _{3v}	m_z	μ_z	u_x, m_x u_y, m_y	u_x, m_x u_y, m_y	
C ₃	μ_z, m_z	μ_z, m_z	u_x, m_x u_y, m_y	u_x, m_x u_y, m_y	
C _{2v}	μ_y, m_x	μ_z	u_z u_y, m_x	u_z u_y, m_x	Mono- substit.
C ₂	μ_z, m_z	μ_x, m_x μ_y, m_y	u_z, m_z u_x, u_y, m_x, m_y		Tetralin- derivate
C _s	μ_z m_x, m_y	μ_x, μ_y m_z	u_x, u_y, m_z u_z, m_x, m_y		Hexahydro- phenalen- Derivate
C ₁	Alle Momente sind hier erlaubt				

μ_x, μ_y, μ_z : elektr. Momente in x-, y- oder z- Richtung
 m_x, m_y, m_z : magn. Momente in x-, y- oder z- Richtung

Die in Benzol entarteten Klassen können durch Symmetrierniedrigung aufspalten. Die Momente der neu entstandenen Klassen sind in Tab. 2 unter der Spalte der in Benzol entarteten Klasse gemeinsam aufgeführt.

2.2.3. Ansätze für den CD von Benzolderivaten

Zur Beschreibung des Cotton- Effektes von Benzol- Derivaten wurden von zahlreichen Autoren¹⁷⁻²⁰⁾ Ansätze durchgeführt und zur Voraussage des richtigen Vorzeichens der 1L_b und 1L_a - Bande verschiedene, meist semiempirische Regeln verwendet.

Hierbei wurden, aufbauend auf theoretischen Modellen^{1,21)} für das Zustandekommen der notwendigen elektr. und magn. Momente, symmetriebedingte Sektorenregeln aufgestellt.

So konnten z.B. durch eine von Sneath et al.¹⁹⁾ für die 1L_b - und 1L_a - Übergänge bei Benzol- Derivaten postulierte 12- bzw. 16- Sektorenregeln (je nach Symmetrie) innerhalb von Verbindungsklassen mit ähnlichen Substitutionsmuster verlässliche Voraussagen über die Vorzeichen der betreffenden Cotton- Effekte gemacht werden.

Zur allgemeinen Anwendung auf alle Benzol- Derivate sind diese Regeln noch nicht ausreichend, da mit dieser Beschreibung nicht allen am Cotton- Effekt beteiligten Mechanismen Rechnung getragen werden kann.

So treten z.B. Komplikationen bei 1L_b - und 1L_a - Übergängen deshalb auf, weil ein Teil der Rotationsstärke dieser Übergänge, der in 2.1.3. beschriebene Vibrationsanteil I_v , nicht berücksichtigt werden kann.

Über dessen Vorzeichen in Abhängigkeit von der Struktur kann z.Z. noch keine Aussage gemacht werden.

Dieses Problem läßt sich bei der 1L_b - Bande oft umgehen, indem man das Vorzeichen des Cotton- Effekts des 0-0-Übergangs, der als energieärmste Absorptionsteilbande meist gut zu sehen ist, identifiziert.

Für eine weniger empirische Beschreibung der Effekte muß erst versucht werden, die beteiligten elektr. und magn. Momente zu ermitteln.

Zu einer solchen differenzierten Analyse der beteiligten Komponenten scheint ein Ansatz geeignet zu sein, der, aufbauend auf einen μ, m - Mechanismus ²²⁾, verschiedene Möglichkeiten berücksichtigt ²³⁾.

Hierzu stützt man sich auf die in Tab. 2 angegebenen symmetriebedingten Auswahlregeln.

In der allgemeinsten Form kann dieser Mechanismus auf die folgende Weise beschrieben werden :

$$R_i = \sum (\vec{\mu}_i \cdot \vec{m}_i) = \mu_{x_i} \cdot m_{x_i} + \mu_{y_i} \cdot m_{y_i} + \mu_{z_i} \cdot m_{z_i} \quad (Gl. 4)$$

R_i : Gesamttrotationsstärke

$\mu_x \mu_y \mu_z$: el. Übergangsmomente in x-, y-, z-Richtung

m_x, m_y, m_z : magn. Übergangsmomente in x-, y-, z-Richtung

Falls, wie in den meisten Symmetriegruppen für 1L_b - und 1L_a - Übergänge (s. Tab. 2), keine elektr. und magn. Momente in der gleichen Richtung vorhanden sind, wird es notwendig, das jeweils fehlende Moment, dessen Größe und Richtung durch den Einfluß des chiralen Substituenten bestimmt wird, hinzuzufügen.

Dies führt zu einer weiteren Aufspaltung der Gleichung 4 ²³⁾

(jetzt für einen Übergang) :

$$R = \mu_x m_x + \mu_y m_y + \mu_z m_z + \mu_x m_{x,s} + \mu_y m_{y,s} + \mu_z m_{z,s} + \mu_{x,s} m_x + \mu_{y,s} m_y + \mu_{z,s} m_z \quad (\text{Gl. 5})$$

$\mu_x, \mu_y, \mu_z, m_x, m_y, m_z$: erlaubte el. und magn. Momente

$\left. \begin{matrix} \mu_{x,s}, \mu_{y,s}, \mu_{z,s} \\ m_{x,s}, m_{y,s}, m_{z,s} \end{matrix} \right\}$ verbotene Momente, die jedoch durch chirale Störungen induziert werden können.

Unter Verwendung der Annahme einer gestörten D_{6h} - Symmetrie durch Einführung von Substituenten folgt eine Symmetrierniedrigung je nach Substitutionstyp (z.B. nach D_{3h} , D_{2h} , C_{2v} usw.).

Hierbei wird in 1. Näherung nur die "nähere" Umgebung des Benzolkerns, also das Substitutionsmuster, betrachtet.

Streng genommen besitzt ein chirales Molekül höchstens C_p - Achsen als Symmetrieelement, was sich dann durch gleichzeitig vorhandenes elektr. und magn. Moment in der gleichen Richtung innerhalb einer Symmetrieklasse bemerkbar macht.

Man vernachlässigt nach einem Ansatz von Sneath ²³⁾ diejenigen Komponenten der Gleichung 4, bei denen weder elektr. noch magn. Moment vorhanden, die also doppelt verboten sind.

Daß den Symmetrieverboten ein starkes Gewicht zugeschrieben werden kann, sieht man z.B. an der Tatsache, daß bei Mesitylen im UV- Dampfspektrum bei der Wellenlänge des 0-0- Übergangs keine Absorptionslinie zu erkennen ist.

Ist für einen bestimmten Übergang ein erlaubtes Moment in der Symmetrieklasse vorhanden, wird das jeweils fehlende Moment als durch die chiralen Substituenten induzierter Anteil angesehen und als solcher hinzugefügt.

Dies führt bei verschiedener Substitution zu aus Tab. 2 ersichtlichen unterschiedlichen Gleichungen:

1L_b - Übergang : (Gln. 6)

D_{3h} - Symmetrie : (z.B. 1,3,5- Trisubstitution)

$$R = \mu_{z,s} \cdot m_z$$

C_3 - Symmetrie :

$$R = \mu_z \cdot m_z$$

C_{2v} - Symmetrie : (z.B. Mono-, 1,2,3- Trihomosubstitution)

$$R = \mu_y \cdot m_{y,s} + \mu_{x,s} \cdot m_x$$

C_2 - Symmetrie : (z.B. Tetralin- Derivate)

$$R = \mu_z \cdot m_z$$

C_s - Symmetrie : (z.B. Hexahydrophenalen- Derivate)

$$R = \mu_z \cdot m_{z,s} + \mu_{x,s} \cdot m_x + \mu_{y,s} \cdot m_y$$

C_1 - Symmetrie : (alle asymmetr. Moleküle ohne Symm. element
außer der Identität)

1L_a - Übergang : (Gln. 7)

D_{3h} - Symmetrie :

$$R' = 0$$

C_{2v} - Symmetrie : (z.B. Monosubstitution)

$$R' = \mu_z \cdot m_{z,s}$$

C_2 - Symmetrie : (Tetralin- Derivate)

$$R' = \mu_x \cdot m_x + \mu_y \cdot m_y$$

C_s - Symmetrie :

$$R' = \mu_x \cdot m_{x,s} + \mu_y \cdot m_{y,s} + \mu_z \cdot m_z$$

Um diese Ansätze zu überprüfen, bedarf es einer Analyse der UV- und CD- Spektren. Hierbei leisten vor allem Verbindungen gute Dienste, die Sonderfälle der Substitution darstellen und deshalb Aussagen über die Größe der verschiedenen Summanden der Gesamttrotationsstärke möglich machen.

So wurden von Schönfelder optisch aktive 1,3,5- Trihomosubstituierte Benzolderivate synthetisiert ¹²⁾, bei denen gemäß obiger Voraussage (bei D_{3h} - Symmetrie) für den 1L_b - Übergang die Momente senkrecht zum Benzolring den bestimmenden Beitrag zur Gesamttrotationsstärke liefern ²³⁾.

Da bei chiralen 1,2,3- substituierten Benzolderivaten Trihomosubstitution schwer zu verwirklichen ist und sich die Substituenten durch ortho-Wechselwirkung behindern, wurde als Modell einer 1,2,3- Substitution in dieser Arbeit auf das Hexahydrophenalen-System zurückgegriffen.

Dieses System bietet auch wegen seiner eingeschränkten Beweglichkeit gegenüber offenkettigen Verbindungen zusätzliche Informationsmöglichkeiten über die Lage der zu untersuchenden el. und magn. Momente. Dabei ist es hier wesentlich, daß durch die 1,2,3- Substitution mit ähnlichen Substituenten (und somit ähnlichen spektr. Momenten q) im UV- Spektrum wegen Kompensation der el. Momente der durch die Substituenten induzierte Anteil I_q klein ist.

Während die el. Übergangsmomente bei 1,3,5- Homosubstitution des Benzolrings sowohl nach der Plattischen Theorie ^{1a, 10)} als auch nach der Gruppentheorie gleich null sind, kompensieren sich bei 1,2,3- Substitution zwar die spektroskopischen Momente nach Platt, aus gruppentheoretischer Sicht (C_{2v} - Symmetrie) existiert jedoch kein Verbot für das Auftreten von el. Übergangsmomenten.

Es gilt nun festzustellen, welches Bild die CD- Effekte bei dieser 1,2,3- Substitution aufweisen.

Falls im CD- Spektrum bei der Wellenlänge des 0-0- Übergangs der 1L_b - Bande größere Absorption zu beobachten ist, können Momente, die in der Ebene des Benzolringes liegen, als maßgebliche Komponenten zum CD ausgeschlossen werden, da sonst das UV-Spektrum beim 0-0-Übergang ebenfalls eine größere Intensität aufweisen müßte.

3. Synthese von Hexahydrophenalen- Derivaten

Um zu substituierten Hexahydrophenalen- Derivaten zu gelangen, bieten sich mehrere Möglichkeiten an.

Ausgehend von einem bicyclischen System, das auf einfache Weise aus käuflichen Vorstufen erhalten werden kann, läßt sich ein dritter Ring in der gewünschten Weise im Molekül einführen.

Hierbei hat man die Möglichkeiten, zu einem bereits im Molekül vorhandenen aromatischen Ring durch eine Acylierungsreaktion ²⁴⁾ einen aliphatischen Ring oder an ein aliphatisches System den aromatischen Ring anzuschließen.

Beide Wege wurden in dieser Arbeit beschritten und erwiesen sich unter Berücksichtigung der Notwendigkeit, optisch aktive Verbindungen herzustellen, als brauchbar.

Um zu verhindern, daß innerhalb einer Reaktionsfolge unkontrollierte Racemisierungen der Verbindungen eintreten, wurden Verbindungen synthetisiert, die in Stellung 3a des Hexahydrophenalen- Systems eine Methylgruppe besitzen.

Von den in der Literatur beschriebenen Synthesen ließen sich analog für mein Problem die von Pandit ²⁵⁾ und Gardi ²⁶⁾ eingeführten Ringannelierungen und die intramolekularen Acylierungen mit Fluorwasserstoff ²⁷⁾ verwenden.

Außerdem wurde in einer einfachen Reaktionsfolge ²⁸⁾ in größerer Menge optisch inaktives Material synthetisiert, an dem ein Teil der Reaktionen, die zu den verschiedenen Endprodukten führten, erprobt werden konnten.

3.0 Abkürzungen

d	Dublett (NMR)
DMC	Dimethylcarbonat
Eu (fod) ₃	Tris- 1,1,1,2,2,3,3 heptafluoro-7,7-dimethyl-3,5-octandionato - Europium
Eu (HFC) ₃	Tris-3- heptafluorobutyryl- d-camphorato- Europium
Eu (TFC) ₃	Tris- 3- trifluoroacetyl- d-camphorato- Europium
LAH	Lithiumaluminiumhydrid
LDA	Lithiumdiisopropylamid
MI 13	Methylcyclohexan/Isopentan = 1 : 3
Pd/C	10% Palladium auf Aktivkohle
Pe	Petrolether (50 -70°C)
Pe/Ee	Petrolether / Essigester
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
t	Triplett (NMR)
THF	Tetrahydrofuran

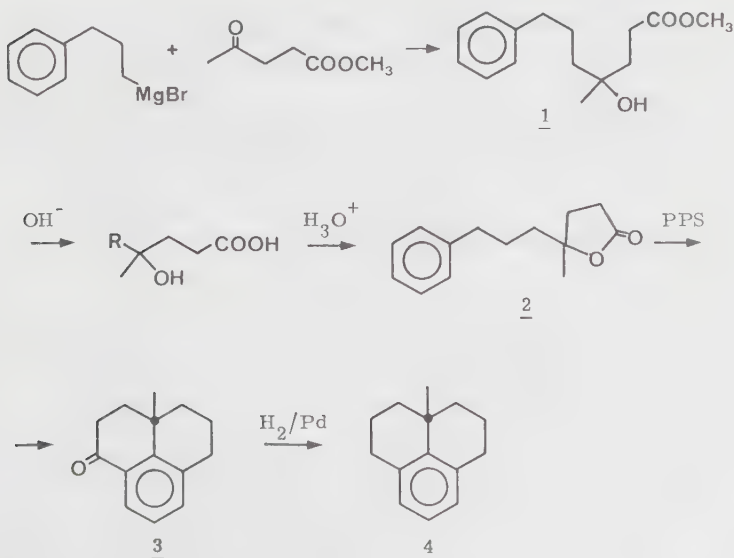
3.1. Synthese optisch inaktiver Hexahydrophenalen- Derivate

Zur Synthese von optisch inaktiven Hexahydrophenalen- Derivaten wurde eine Synthese von Nasipuri et al. ²⁶⁾ benutzt.

Ausgehend von 3- Phenylpropylbromid wurde über eine Grignard-Reaktion mit Laevulinsäure-methylester der entsprechende Hydroxyester 1 hergestellt, dieser mit NaOH verseift und mit Schwefelsäure zum Lacton 2 cyclisiert.

Durch Erhitzen mit Polyphosphorsäure entsteht in guter Ausbeute die racem. Hexahydrophenalenverbindung 3.

Zur Gewinnung spektroskopischer Daten des achiralen Grundgerüsts wurde der Kohlenwasserstoff 4 durch Hydrierung von 3 mit Wasserstoff in Ethanol bei Normaldruck unter Zugabe von Palladium/Kohle-Katalysator und wenig Perchlorsäure hergestellt.



3.2. Synthese optisch aktiver Hexahydrophenalen- Derivate

Versuche einer Racematspaltung des Ketons 3 über Enaminbildung analog zu ²⁹⁾ oder Derivatisierung mit Ephedrin ³⁰⁾ schlugen wegen der Instabilität der Reaktionsprodukte fehl.

Eine Reduktion des Ketons 3 mit LiAlH_4 , Phthalsäurehalbesterbildung der entstandenen Alkohole und der Versuch einer Racematspaltung mit Brucin in Aceton führte zu einer Teilaufspaltung in die Enantiomere.

Das nach der Spaltung des Salzes gewonnene Rohprodukt wies aber immer einen Anteil an "Styrolprodukt" auf, das bei der Hydrolyse des Halbesters bzw. schon beim Erhitzen des Alkaloid- Salzes entstand.

Außerdem reicherte sich im Kristallisat der pseudoaxiale Alkohol, der bei der Reduktion von 3 zu etwa 5 % als Nebenprodukt entstanden war, stark an, was zu weiteren Trennungsproblemen führte.

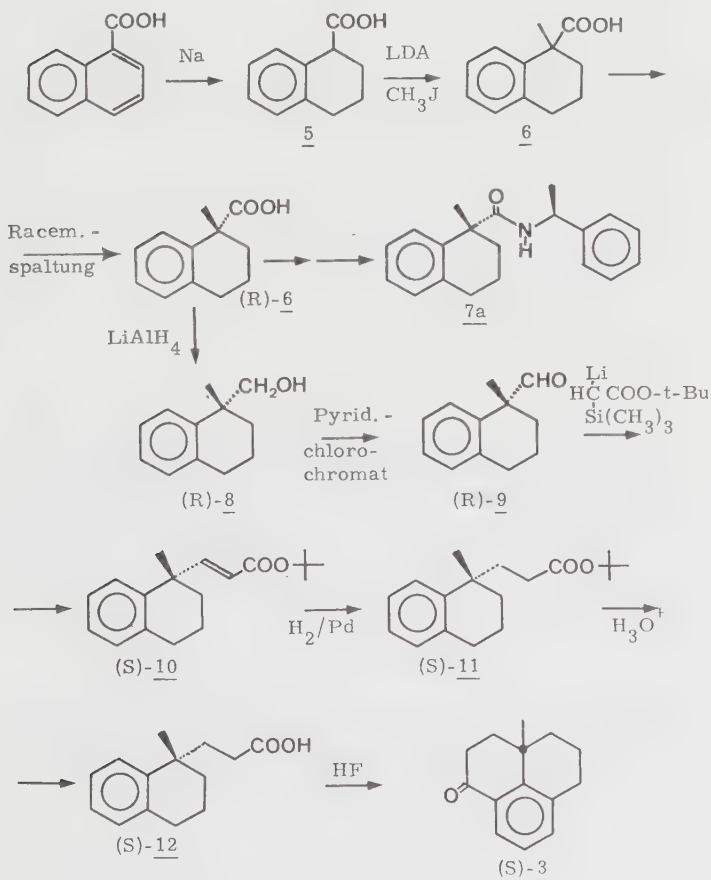
Wegen dieser unbefriedigenden Ergebnisse bei der Racematspaltung des schon vorgebildeten substituierten Hexahydrophenalengerüsts und auch aus Gründen der chiralen Ökonomie schien es mir ratsam, das System zu einem sehr frühen Zeitpunkt des Syntheseweges optisch aktiv zu machen.

Hierfür boten sich die folgenden Reaktionswege an:

3.2.1. Synthese der opt. aktiven Hexahydrophenalen- Schlüsselver-
bindungen (S)-3 und (S)-21

3.2.1.1. Reaktionsweg 1 (mit Racematspaltung) :

Schema :



Aus 1- Naphthalincarbonsäure wurde mit Natrium in Ethanol die Carbonsäure 5 synthetisiert ³¹⁾, welche in trock. THF mit Lithiumdiisopropylamid und Methyljodid in 93 %iger Ausbeute in die racem. 1-Methylcarbonsäure 6 überführt wurde ³²⁾.

Diese Säure bot sich zur Racematspaltung an, da das chirale Zentrum im weiteren Verlauf der Synthese keiner Racemisierungsgefahr mehr ausgesetzt ist.

Analog zur Racematspaltung der Säure 3 durch Westman ³³⁾ wurden bei ähnlichen Bedingungen zur Probe verschiedene Basen eingesetzt. Chinidin-, α -Phenylethylamin- und Brucinsalze ergaben nur Öle, bei den Cinchonidin-, Chinin- und sehr langsam auch bei Cinchoninsalzen kristallisierten in einer wäßrigen Ethanolllösung die Salze des (+) - Enantiomeren von 6 aus.

Wegen der besten Ergebnisse aus den Vorversuchen wurde zur Racematspaltung Cinchonidin als Base gewählt.

So erhielt man nach viermaliger langsamer Kristallisation des Salzes das (+) - Enantiomere der Carbonsäure 6, wobei der Wasseranteil des Wasser - Ethanolgemisches mit steigender Kristallisationszahl vermindert wurde.

Der spez. Drehwert von $[\alpha]_D - + 45,6$ blieb bei weiteren Kristallisationen innerhalb des Fehlerbereiches konstant.

Der durch LAH-Reduktion in abs. Ether ³⁴⁾ aus (R)- 6 gewonnene Alkohol (R)- 8 wurde mit Pyridiniumchlorochromat in CH_2Cl_2 ³⁵⁾ in 86 %iger Ausbeute zum Aldehyd (R)-9 oxidiert.

Um eine Kettenverlängerung um zwei C- Atome zu erreichen, wurde der Aldehyd mit Lithio-t-butyl-trimethylsilylacetat^{36,37} umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde in ca. 80 %iger Ausbeute der α , β -ungesättigte Ester (S)- 10 gewonnen, dem aufgrund der chemischen Verschiebung³⁸), wie auch der Kopplungskonstanten mit $^3J = 16$ Hz der olefinischen Protonen die E-Konfiguration zugeschrieben werden kann³⁹).

Durch Hydrierung von (S)- 10 in Ethanol mit Wasserstoff unter Zusatz von Palladium auf Kohle und Perchlorsäure⁴⁰) entstand in 95 %iger Ausbeute der gesättigte Ester (S)- 11.

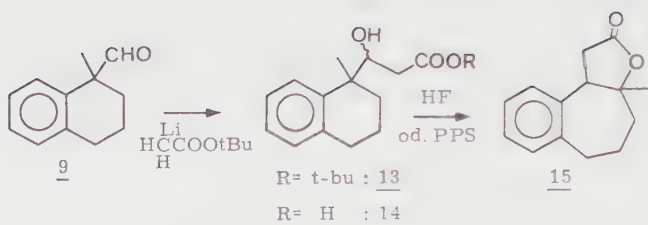
Eine Verseifung des t- Butylesters mit 30 %iger Schwefelsäure bei RT ergab in 81 %iger Ausbeute die Säure (S)- 12 , welche in wasserfreier HF in 80 %iger Ausbeute zum Hexahydrophenalen- Derivat (S)- 3 cyclisiert wurde²⁷).

Versuche, den aus dem Aldehyd 2 mit Lithio-t-butylacetat dargestellten β - Hydroxyester 13⁴¹) bzw. die freie Säure 14 mit wasserfreier HF oder mit Polyphosphorsäure⁴²) zu cyclisieren, ergaben nicht das gewünschte Phenalenprodukt, sondern als Hauptprodukt eine Verbindung, bei der es sich, nach den spektroskopischen Daten³⁹) zu schließen, um ein durch Phenylwanderung entstandenes γ - Lacton 15 handeln könnte.

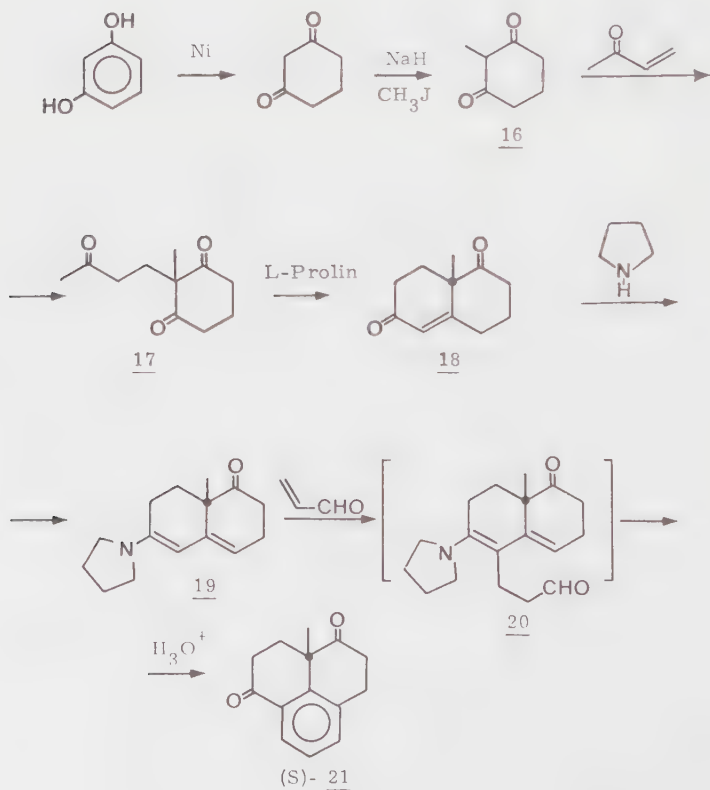
(IR : C=O-Valenzschwingung für 5-Ringlactone: 1775 cm^{-1} ;

MS : $M^{+*} = 216$; NMR (CCl_4) : 0,83 ppm Protonen der Methylgruppe;

3,8 ppm : X- Teil eines ABX- Systems mit $J_{AX} + J_{BX} = 20\text{ Hz.}$)



3.2.1.2. Reaktionsweg 2 (mit asymmetrischer Synthese) :



Durch Reduktion mit Raney- Nickel erhält man aus Resorcin Cyclohexan-1,3- dion, welches mit Methyljodid zum 2-Methyl-cyclohexan-1,3-dion 16 umgesetzt werden kann ⁴³⁾.

Nach einer Michaeladdition von Methylvinylketon an 16 wurde das entstandene Tri-Keton 17 nach einer Hajos et al. ⁴⁴⁾ und Eder et al. ⁴⁵⁾ eingeführten asymmetrischen Synthese unter Katalyse von (S)- Prolin zum optisch aktiven Diketon 18 cyclisiert.

Nach einer von Fürst et al. ⁴⁶⁾ beschriebenen Vorschrift konnte auf diese Weise das Diketon 18 mit einer optischen Ausbeute von 65 % synthetisiert werden.

Das reine (S) - Enantiomere läßt sich nach gründlicher Reinigung des Rohproduktes durch Filtration über Kieselgel und Destillation durch ein- bis zweimaliges Kristallisieren in Ether unter Impfung mit reinem (S)- Enantiomeren gewinnen ⁴⁶⁾.

Das nahezu enantiomerenreine Produkt (S)- 18 wurde mit Pyrrolidin in Benzol mittels eines Wasserabscheiders in das Pyrrolidiniumdienamin (S)- 19 überführt ⁴⁷⁾, welches bei 0°C in Dioxan mit Acrolein zum Michaeladditionsprodukt (S)- 20 umgesetzt wurde ^{48, 49)}.

Hierbei ist es für die Synthese wegen des identischen Endproduktes nicht entscheidend, daß nicht völlig gesichert ist, ob das Acrolein unter kinetisch kontrollierten Bedingungen in der α - oder γ -Stellung des Dienamins angreift.

Ohne Isolierung der Zwischenprodukte wurde die Reaktionslösung erhitzt und zur Katalyse der gewünschten Wasserstoffabspaltung mit etwas Palladium auf Kohle versetzt.

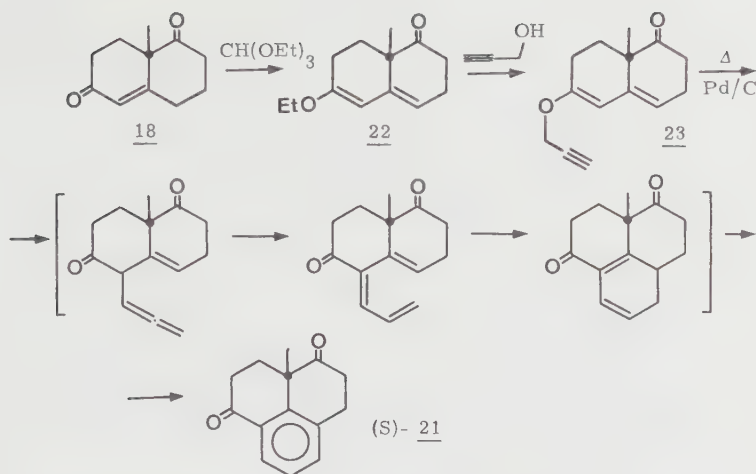
Durch Verwendung von Dioxan als Lösungsmittel statt des in der Literatur 48, 49) beschriebenen Benzols konnte die Gesamtausbeute der Reaktion auf 56 % an (S)- 21 , ausgehend von (S)- 18 , wesentlich gesteigert werden.

Dieses Hexahydrophenalenprodukt (S)- 21 eröffnet die Möglichkeit zur Synthese von Hexahydrophenalen- Derivaten, die in den zwei verschiedenen aliphatischen Ringen substituiert sind.

Außerdem ist man wegen der aus der Literatur^{44, 45)} gesicherten absoluten Konfiguration der Verbindung (S)- 18 (verknüpft mit dem A/B - Ring - system von Steroiden) in der Lage, durch eine geeignete Verknüpfung der zwei verschiedenen beschriebenen Reaktionswege 1 und 2, die absolute Konfiguration sämtlicher Hexahydrophenalen- Derivate und auch der Vorstufen aus dem Reaktionsweg 1 bis zurück zur durch Racematspaltung gewonnenen (+)- Säure 6 zu bestimmen.

Ein zweiter Sytheseweg, ausgehend von Diketon 18 zur Verbindung 21 über Ethyldienoletherbildung 22 ⁵⁰⁾, Umetherung ⁵¹⁾ zu Propargyldienolether 23, anschließender Claisen- Umlagerung, Cope- Umlagerung und Dehydrierung ²⁶⁾ zu 21 wurde erprobt.

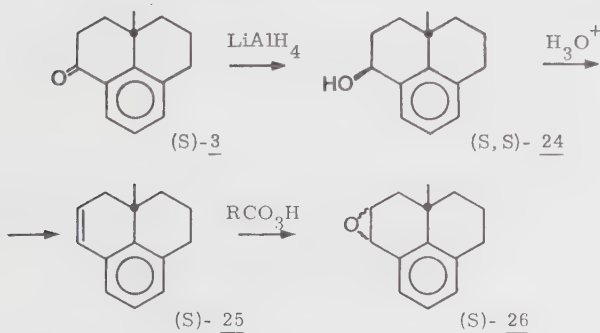
Dieser konnte aber letztlich trotz sehr guter Ausbeute der Cyclisierungsreaktionen und der Dehydrierung in Anwesenheit von MnO_2 wegen zu großer Verluste bei der Umetherung von 22 zu 23 nicht mit der Gesamtausbeute und vor allem auch dem geringen Zeitaufwand der ersten Synthese über das Dienamin konkurrieren.

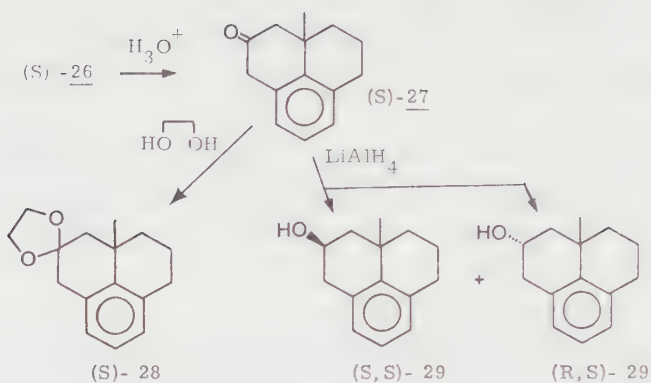


3.2.2. Synthese verschiedener Hexahydrophenalen- Derivate

Zur Darstellung der 1- und 2- substituierten Derivate wurde die aus dem ersten Reaktionsweg erhaltene Verbindung (S)- 3 , für die in 3- Position und für die disubstituierten Produkte Verbindung 21 aus dem Reaktionsweg 2 herangezogen.

3.2.2.1. Synthese von 1- und 2- substituierten Derivaten :





Zur Darstellung von Verbindung (S)- 24 wurde (S)- 3 mit Lithium-
-t- butoxyaluminiumhydrid in Ether bei 0°C umgesetzt.

Hierbei entstand ein Gemisch der zwei epimeren Alkohole im Verhältnis
von ca. 95 zu 5.

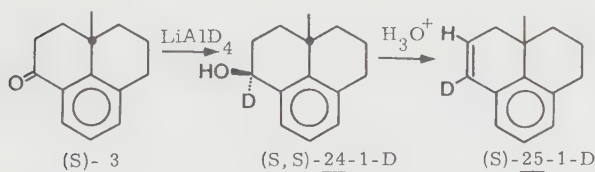
Da das Hauptprodukt im NMR für das zur Hydroxylgruppe geminale Proton
eine Gesamtaufspaltung von ca. 16 Hz zeigt, was beim vorliegenden ABX-
System der Summe der Kopplungskonstanten $J_{AX} + J_{BX}$ entspricht ⁵²⁾,
kann es sich hierbei nur um den quasiequatorialen Alkohol handeln.

Nur bei dieser Anordnung ist eines der vicinalen Protonen in nahezu
antiperplanarer Anordnung, was zur Summe 10 bis 12 Hz beiträgt. Für
das andere Epimere würde man für diesen Fall eine Gesamtaufspaltung
von 5 bis 9 Hz erwarten.

Für diese Konfiguration spricht auch die Tatsache, daß der Angriff des
Reagenzes durch die axiale Methylgruppe von der einen Seite her behin-
dert ist, was zur obengenannten Selektivität der Reaktion führt.

Außerdem wurden mit ähnlichen Ausbeuten mit LiAlD_4 die in 1-Stellung deuterierten Produkte hergestellt.

Das Massenspektrum der Verbindung (S,S)- 25 -1-D zeigte mit der Abwesenheit eines Peaks bei 184 Masseneinheiten, daß die Verbindungen quantitativ deuteriert wurden.



Zur Darstellung eines Teils der 2-substituierten Derivate wurde Verbindung (S)- 25 mit m-Chlorperbenzoesäure ⁵³⁾ zu den diastereomeren Epoxiden oxidiert, die durch Erhitzen zum Keton (S)- 27 isomerisierten.

Auffallend sind im NMR- Spektrum von (S)- 27 die zwei nahezu zu A_2 degenerierten AB- Systeme, die gleichzeitig die selektive Ringöffnung der Epoxide zur 2- Keto- Verbindung beweisen.

Die zwei Protonen an C-1 zeigen dabei eine sehr große Koppelkonstante von - 22 Hz ^{54a)} , die an C-3 eine von - 16 Hz.

Durch LAH- Reduktion von (S)- 27 bei 0°C erhält man nach Säulenchromatographie in 80 %iger Ausbeute ein Gemisch beider möglicher Alkohole im Verhältnis 5 : 1.

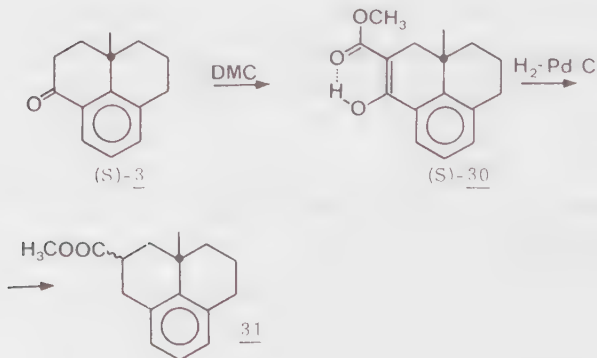
Aus sterischen Gründen sollte es sich beim Hauptprodukt wegen der gehinderten "Oberseite" des Moleküls um den "cis"-Alkohol (S,S)- 29 handeln.

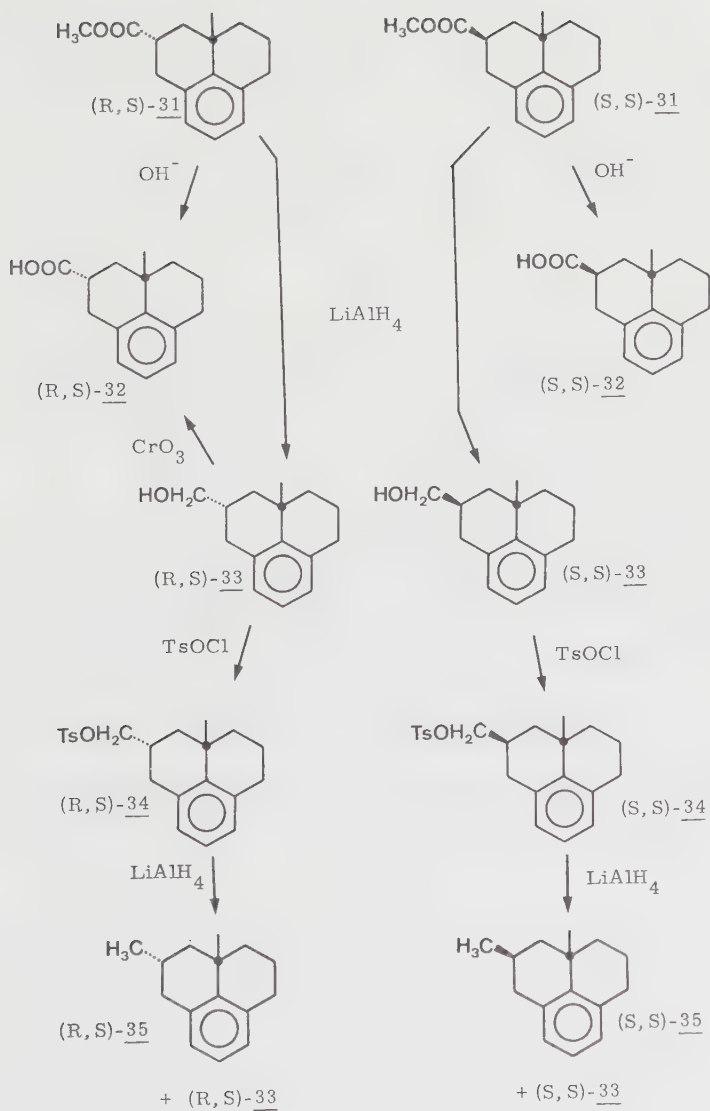
Diese Hypothese wird gestützt durch die Analyse der NMR- Spektren der beiden Alkohole:

Vergleicht man den AB- Teil des ABX- Systems an C-1 beider Verbindungen, so bemerkt man beim Hauptprodukt eine geringe Aufspaltung (die beiden Hauptlinien liegen ca. 9 Hz auseinander), während beim Nebenprodukt eine wesentlich größere Aufspaltung der Signale zu sehen ist, was durch eine nahezu antiperplanare Anordnung eines der beiden Protonen an C-1 zur Proton an C-2 ermöglicht wird, die im ersten Fall fehlt.

Eine weitere Unterstützung der Konstitution ist der Vergleich der Verschiebungen der Signale der zur Hydroxylgruppe geminalen Protonen, wobei der gefundene Unterschied von 0,2 ppm (Tiefeldverschiebung beim Nebenprodukt) durch Berechnungen der Anisotropieeffekte mittels der McConnell- Gleichung ^{54b)} verifiziert werden kann.

Durch eine Carbomethoxylierung ⁵⁵⁾ konnte eine Reihe weiterer 2- substituierter Produkte gewonnen werden:





Die Umsetzung von (S)- 3 mit Dimethylcarbonat, Natriumhydrid und Katalyse von etwas Methanol ergab in 90 %iger Ausbeute nach Säulen-chromatographie reines (S)- 30.

Wie das IR- Spektrum durch Verschiebung der C=O- Valenzschwingung von der normalen Wellenzahl von $1735-1750\text{ cm}^{-1}$ nach 1660 cm^{-1} durch Wechselwirkung mit der Enolhydroxylgruppe an C-1 verdeutlicht, liegt dieses Produkt in der Enolform vor.

Während eine Umsetzung von (S)- 30 mit Ethan- 1,2-dithiol zum entsprechenden Dithioacetal (wahrscheinlich wegen der Enolisierung des β - Ketoesters) mißlang, was durch Raney-Nickel- Reduktion zum hydrierten Produkt 31 geführt hätte, gelang eine katalytische Hydrie-rung mit Wasserstoff und Palladium unter Säurezusatz.

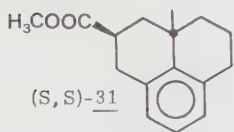
Bei Anwendung von Ethanol als Lösungsmittel konnte man mit steigender Reaktionszeit eine Umesterung zum Ethylester feststellen.

In Methanol konnten bei sehr langen Reaktionszeiten (ca. 60 h) die zwei gewünschten gesättigten Ester in einem Produktionsverhältnis von ca. 2 : 1 in sehr guter Ausbeute isoliert werden.

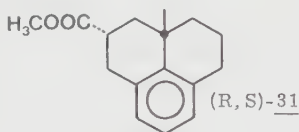
Die Trennung beider Isomeren erwies sich als schwierig und konnte schließlich durch Chromatographie über zwei hintereinandergeschaltete Kieselgel-Fertigsäulen mit Petrolether/Essigester = 40 : 1 erreicht werden.

Zur Konstitutionsaufklärung der zwei Produkte trugen chemische und spektroskopische Überlegungen bei:

Ausgehend vom Enolester (S)- 30 sollte der Angriff des Katalysators von der Seite der Methylgruppe an C-3a her gehindert sein, also der Hydroxyester überwiegen, der die Methyloxycarbonylgruppe in "cis"-Stellung zur Methylgruppe besitzt.



E- Ester
("cis- Ester")



Z- Ester
("trans- Ester")

Erfolgt der zweite Reduktionsschritt über eine Abspaltung der Hydroxylgruppe und anschließender Hydrierung der Doppelbindung, so ändert dies an der obigen Argumentation nichts, wird der Hydroxyester direkt reduziert (was nach der Literatur ⁵⁶⁾ unter Inversion verläuft), so ergibt sich in C-2 - Stellung keine konfigurative Änderung mehr.

Das kinetisch kontrollierte Produkt (S,S)- 31 sollte also trotz 1,3- diaxialer Wechselwirkung mit der Methylgruppe überwiegen.

Kocht man das Rohproduktgemisch beider Isomeren mit Natriummethanolat in Methanol, so kehrt sich das Produktverhältnis von 2 : 1 nach 2 : 3 um.

Dies weist darauf hin, daß das unter diesen äquilibrierenden Bedingungen entstandene bevorzugte Produkt die thermodynamisch stabilere Verbindung (R,S)- 31 (ohne 1,3 - diaxiale Wechselwirkung) ist.

Zusätzliche Aussagen konnten mit Hilfe von NMR- Lanthanid-Shift-Messungen gemacht werden:

Um eine größere Verschiebung der Protonensignale bei der Shift-Messung durch Erhöhung der Basizität der Substrates zu erreichen, wurde eine racemische Probe des 2 : 3- Produktgemisches mit LAH hydriert. Die entstandenen primären Alkohole korrelieren konformationsmäßig mit dem Estergemisch, da während der Reduktion keine Äquilibration stattfinden konnte.

Bei Zugabe von steigenden Mengen an $\text{Eu}(\text{fod})_3$ zu der Probe zeigte es sich, daß die im NMR- Spektrum ohne Shift-Reagenz zusammenfallenden Signale der Methylgruppen an C-3a unterschiedlich verschoben werden. Das Signal des in geringerer Menge vorhandenen Produktes erscheint bei einem Substrat- Shiftreagenz-Verhältnis von ca. 2 : 1 um 0,2 ppm bei tieferem Feld als das des anderen Isomeren.

Durch Betrachtungen am Modell erkennt man, daß im E-Isomeren (S,S)- 33 bzw. (R,R)- 33 der Abstand der Hydroxylgruppe von der Methylgruppe an C-3a in allen konformativen Möglichkeiten stets kleiner ist, als bei der Z- Verbindung (RS, SR)- 33.

Die Abhängigkeit der Verschiebung der Methylgruppenabsorptionen, die durch die McConnell-Robertson- Gleichung ausgedrückt werden kann ⁵⁷⁾, läßt den Schluß zu, daß es sich bei dem in geringerer Menge vorhandenen Produkt des Gemisches wegen der größeren Verschiebung um die E- Verbindung (RS, RS)- 33 handelt.

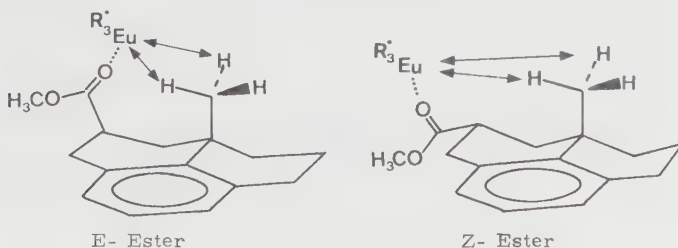
Diese ist strukturell mit dem E- Ester 31 verknüpft, wodurch auch dessen Konfiguration festgelegt ist.

Ein weiteres Argument für diese Konfiguration ergibt sich aus der der Analyse des NMR- Spektrums des racemischen Estergemisches mit dem optisch aktiven Shift- Reagenz $\text{Eu}(\text{HFC})_3$:

Bei Zugabe von geringen Mengen an Shiftreagenz ist wieder wie bei dem vorhergehenden Versuch eine stärkere Verschiebung der Signale der Methylgruppe an C-3a des in geringerer Menge vorhandenen Esters zu beobachten.

Bei fortgesetzter Zugabe an Shiftreagenz spaltet aufgrund des optisch aktiven Reagenzes erst das nach tieferem Feld verschobene Methylsignal deutlich auf, dann auch mit kleinerer Aufspaltung das hochfeldliegende Signal der Methylgruppe des anderen Isomeren.

Der Unterschied der Aufspaltung bei den Enantiomeren beider Produkte kommt durch die unterschiedliche Entfernung des optisch aktiven Reagenzes von den betrachteten Methylgruppen zustande.



Hierbei werden die 3a-Methylgruppen der Enantiomeren des E-Esters durch die optisch aktiven Liganden des Shiftreagenzes stärker unterschiedlich beeinflusst als die des Z - Esters. Diese Zuordnung wird weiterhin durch die Tatsache unterstützt, daß die Signale der Ester-Methylgruppe des Z-Esters auch bei Zugabe von großen Mengen an Shiftreagenz ($\Delta\delta \approx 4$ ppm) nicht aufspaltet, während die des E- Esters bei gleicher Shiftreagenz-Konzentration eine Aufspaltung von ca. 4 Hz zeigen.

Im Falle des E-Esters wirkt sich wegen der Nähe der Methylgruppe an C-3a der chirale Einfluß auf die Estermethylgruppe stärker aus als beim Z-Ester, bei dem die Komplexbildung durch das Shiftreagenz von einer sterisch weniger beanspruchten Seite her erfolgen kann.

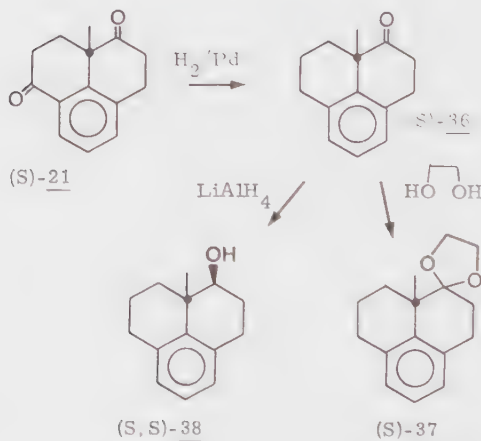
Unter Umwandlung der Estergruppe der Verbindungen 31 in den zwei diastereomeren Reihen wurden weitere 2- substituierte Produkte synthetisiert, wobei die Konfigurationen an C-2 denen der ihnen zugrunde liegenden Ester entspricht.

Durch LAH-Reduktion der Ester 31 bei 0°C in Ether ³⁴⁾ wurden die Alkohole 33 hergestellt, welche mit Tosylchlorid in guter Ausbeute in die Tosylate überführt werden konnten ⁵⁸⁾.

Diese wurden bei 0°C in Ether mit LAH zu den Methylderivaten 35 umgesetzt ⁵⁹⁾.

Als Nebenprodukt entstanden die primären Alkohole 33 zurück. Dies läßt sich durch einen nucleophilen Angriff des Metallhydrids am Schwefelatom unter Bildung von Sulfinsäure und Alkohol erklären ⁶⁰⁾.

3.2.2.2 Synthese von 3- substituierten Derivaten



Ausgehend von (S)-21 wurde in Ethanol mit Wasserstoff und Palladium/Kohle in guter Ausbeute (S)-36 hergestellt.

Dieses ließ sich in fast quantitativer Ausbeute mit Ethylenglycol unter Wasserentfernung durch Molekularsieb in das Ethylenacetal (S)- 37 überführen.

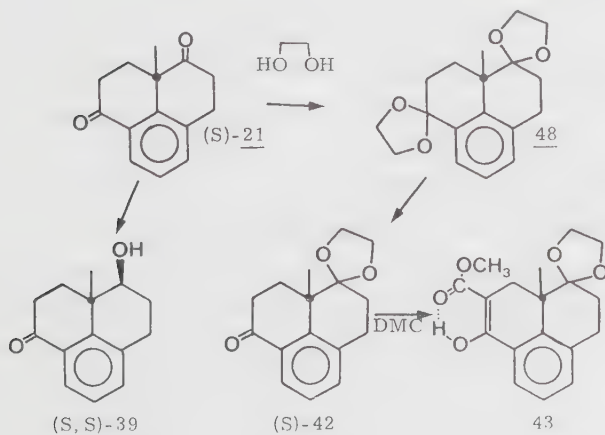
Mit Hilfe einer Säulenchromatographie mit Aluminiumoxid basisch III konnten Spuren von Ausgangsketon entfernt werden.

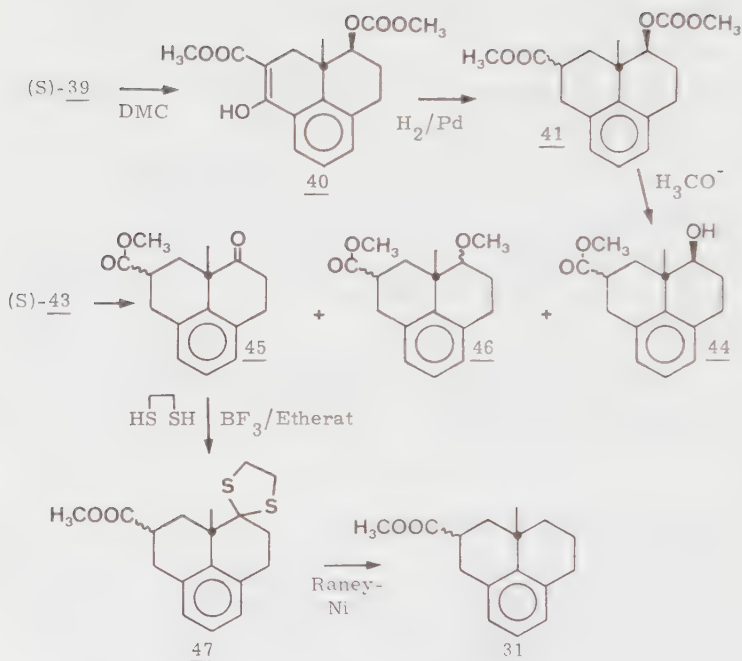
Durch Umsetzung von (S)- 36 mit Lithium-tri-*t*-butoxyaluminiumhydrid ⁶¹⁾ erhielt man (S,S)- 38 neben geringen Mengen an (R,S)- 38.

Die Konfiguration geht neben chemischen Gründen (Angriff des Reagenzes ist von der Seite der Methylgruppe behindert) aus dem NMR- Signal des zur Hydroxygruppe geminalen Protons hervor. Dieses weist eine für eine antiperiplanare Anordnung zweier vicinaler Protonen typische große Aufspaltung des Signals auf.

3.2.2.3 Synthese mehrfach - substituierter Derivate

Unter Ausnutzung zweier verschiedener regioselektiver Reaktionswege, ausgehend vom Diketon (S)- 21 wurden Derivate synthetisiert, die in beiden aliphatischen Ringen substituiert sind:





Durch Reduktion von (S)- 21 mit Lithium-tri-*t*-butoxyaluminiumhydrid in THF ⁶²⁾ wurde regiospezifisch und stereoselektiv (S,S)- 39 erhalten.

Der dazu epimere Alkohol (S,R)- 39 entstand hierbei in weniger als 5 %iger Ausbeute.

Die Konstitution wurde durch Anwesenheit einer Carbonyl-Valenzschwingungsbande für benzyllische Ketone bei 1680 cm^{-1} und Abwesenheit einer Bande für gesättigte Ketone durch IR- Spektroskopie sichergestellt.

Die Konfiguration an C-4 ergibt sich wie schon bei Verbindung (S)- 38 aus der breiten Signalgesamtaufspaltung des Protons an C-4 mit 14,5 Hz (für diesen Fall berechnet ^{54c)} : 12-16 Hz).

Aus diesem Hydroxy- Keton (S,S)- 39 konnte, analog zur Darstellung von (S)- 30, mit Dimethylcarbonat (DMC) ⁵⁵⁾ die Verbindung 40 hergestellt werden, wobei die Alkoholgruppe bei diesen Reaktionsbedingungen durch DMC verestert wurde.

Durch Hydrierung mit Wasserstoff unter Katalyse von Pd/C und Perchlorsäure erhielt man in 78 %iger Ausbeute die zwei epimeren Ester 41, die durch Kochen in Methanol mit Zusatz von Natriummethylat in 80 %iger Ausbeute in die Hydroxyester 44 überführt werden konnten.

Da die Versuche einer direkten Abspaltung und eine Tosylierung der Hydroxylgruppe mißlangen und eine Chlorsubstitution des Alkohols mit anschließender Eliminierung von Chlorwasserstoff mit Gerüstumlagerungen verbunden war, wurde ein zweiter gangbarer Weg durchgeführt. Dieser bestand aus der Synthese des Keto- Esters 45 mit der Möglichkeit zur Reduktion der Ketogruppe zur Methylengruppe.

Die Umsetzung von (S)- 21 mit Ethylenglycol unter Katalyse von p-Toluolsulfonsäure und Wasserentfernung durch Wasserabscheider ⁶³⁾ ergab nach der üblichen Aufarbeitung das Mono- Ethylenacetal 42 in sehr guter Ausbeute.

Vermeidet man bei der Aufarbeitung ein saures Medium, so kann man auch das Bis- Ethylenacetal 48 isolieren, das schon durch Schütteln mit Natriumsulfatlösung zu 42 hydrolysiert.

Die Verbindung 42 kann mit DMC, Natriumhydrid und etwas Methanol in 93 %iger Ausbeute zu 43 umgesetzt werden. Dieser β - Ketoester liegt ebenfalls wie 40 und (S)- 30 in enolisierter Form vor.

Die Hydrierung von 43 in wässrigem Methanol mit Acetonzusatz verläuft sehr langsam und erfordert mehrmalige Zugabe von Pd/C- Katalysator.

Nach 100 h konnten die beiden epimeren Ketoester 45 in 65 %iger Ausbeute isoliert und durch Säulenchromatographie getrennt werden. In geringer Menge wurden daneben noch der Hydroxy- Ester 44 und Spuren der Methoxyverbindung 46 gewonnen.

Führt man die Reaktion in 95 %igem Ethanol bei sonst gleichen Bedingungen aus, so erhält man ein Gemisch von Methyl- und Ethylestern. Letztere können durch säurekatalytische Umesterung unter Reaktion mit dem Lösungsmittel entstehen. Das Ausmaß der Umesterung ist abhängig von der Reaktionsdauer.

Bei einem Versuch, die Reaktion in absolutem Methanol durchzuführen, kehrte sich das Produktverhältnis um:

Die drei verschiedenen Produkte wurden in einem Verhältnis $\underline{44} : \underline{45} : \underline{46}$
 $= 2 : 1 : 7$ isoliert.

Die als Hauptprodukt entstandenen diastereomeren Methoxyverbindungen 46 konnten weder durch Säulenchromatographie noch durch Kapillar- Gaschromatographie in die Epimeren aufgetrennt werden, obwohl, wie das NMR-Spektrum durch die verschiedenen Methylsignale zeigt, mindestens zwei der vier möglichen Verbindungen entstanden sind.

Durch Umsetzung der zwei Keto- Ester 45 mit 1,2- Ethandithiol und Bortrifluorid-Etherat in trockenem Methylenchlorid ⁶⁴⁾ erhielt man in fast quantitativer Ausbeute die Ethylendithioacetale 47.

Durch Reduktion mit Raney- Nickel ⁶⁵⁾ konnte das Produkt 47 in ca. 80 %iger Ausbeute entschwefelt werden.

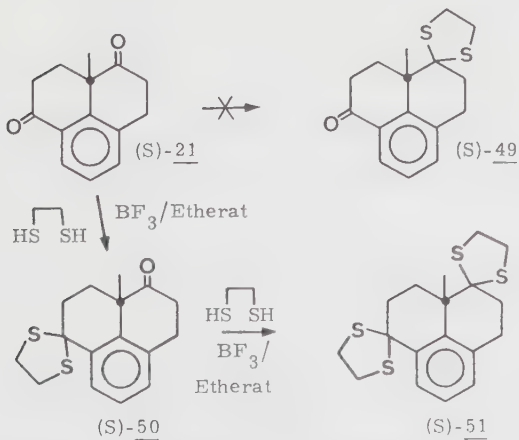
Die auf diese Weise dargestellten epimeren Ester 31 wurden durch Säulenchromatographie getrennt und im Polarimeter vermessen.

Beim Vergleich des Esters (S,S)- 31 mit dem auf dem Reaktionsweg unter Punkt 3.2.2.1 hergestellten E - Ester (+)- 31 ergaben sich bei der Wellenlänge Natrium-D- Linie die gleichen positiven Vorzeichen. Diese Tatsache und identische CD- Spektren beweisen, daß die Konfiguration an C- 3a der auf den beiden verschiedenen Reaktionswegen dargestellten Hexahydrophenalen- Verbindungen der gleichen enantiomeren Reihe angehören.

Unter Rückverfolgung des ersten Reaktionsweges ergibt sich somit für die (+)- Säure 6 die R- Konfiguration.

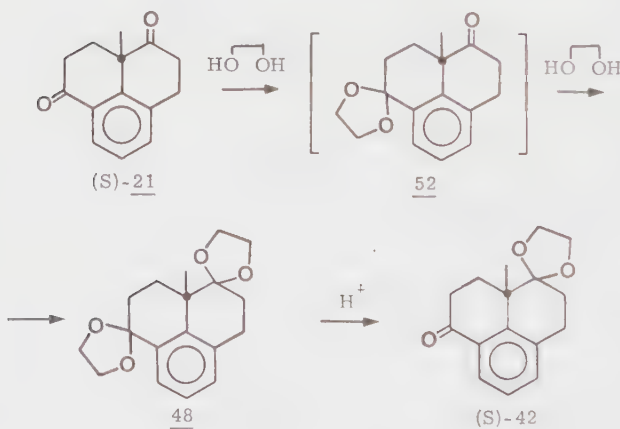
Ein Versuch, durch regioselektive Dithioacetalisierung aus dem Diketon (S)- 21 analog zur Verbindung 42 das Mono-dithioacetal 49 zu erhalten, schlug fehl.

Es bildete sich das dazu isomere Produkt (S)- 50, das für eine Verknüpfung der verschiedenen Reaktionswege zum Konfigurationsvergleich ungeeignet war.



Durch Zugabe eines weiteren Äquivalentes an 1,2- Ethandithiol wurde das Bis-Dithioacetal (S)- 51 erhalten, das im Gegensatz zu 48 gegenüber Säuren stabil ist.

Dies legt die Vermutung nahe, daß auch bei der Bildung von (S)- 42 erst das Produkt 52 entsteht, dann durch das im Überschuß vorhandene 1,2- Ethandiol das Diacetal 48 gebildet wird, welches durch die saure Aufarbeitung zur Verbindung 42 hydrolysiert ⁶⁶⁾.

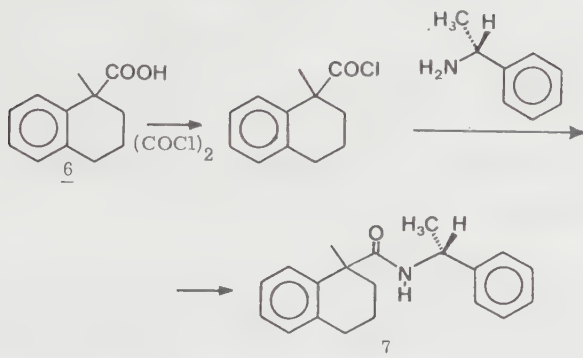


3.3. Bestimmung der Enantiomerenreinheit der Verbindungen

3.3.1. Bestimmung der Enantiomerenreinheit der Säure (R)- 6 und deren Folgeprodukte .

Zur Prüfung der Möglichkeit einer Bestimmung der Enantiomerenreinheit von (R)- 6 wurde racem. Säure 6 mit Oxalylchlorid in Benzol ⁶⁷⁾ in das Säurechlorid überführt, das anschließend mit (+)-R- Phenylethylamin zu den

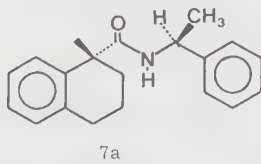
zwei diastereomeren Amiden 7⁶⁸⁾ umgesetzt werden konnte.



Das kristalline Gemisch der beiden chromatographisch gereinigten Amide zeigt im NMR- Spektrum für die Signale der Methylgruppe am Tetralingerüst einen Unterschied in der chemischen Verschiebung von 3 Hz.

Da es sich bei diesen Signalen um scharfe Singulettts handelt, die nicht durch andere Signale gestört werden, ist durch diese Derivatisierung eine Aussage über die optische Reinheit der Säure (R)- 6 im Rahmen der NMR- Empfindlichkeit gegeben.

Bei der Umsetzung des Säurechlorids der Säure (R)- 6 mit einem spez. Drehwert von $[\alpha]_D = +45,6$ (Maximaldrehwert) mit $(-)$ -L-Phenylethylamin ist im NMR- Spektrum des entstandenen Amids 7a nur das tiefliegende Signal der Methylgruppen zu sehen.



Das hochfeldliegende Signal der Methylgruppe des anderen Enantiomeren der Säure ist völlig verschwunden. Dies bedeutet für die Enantiomerenreinheit einen Wert größer als 97% (NMR-Empfindlichkeit).

Auch aus dem scharfen Schmelzpunkt kann geschlossen werden, daß sich die Enantiomerenreinheit in der Nähe von 100 % bewegt.

Eine NMR-Lanthanid-Shift-Messung der Säure (RS)- 6 mit dem optisch aktiven Eu (TFC)₃ ergab ebenfalls eine Aufspaltung der Methylsignale. Hierbei ist das hochfeldliegende Signal dem (+)-Enantiomeren zuzuordnen, da es bei der Säure mit $[\alpha]_D = + 45,6$ allein im Spektrum vorhanden ist.

Aufgrund des Europium-Reagenzes kommt es zur Verbreiterung der Signale, und die Genauigkeit dieser Aussage ist folglich geringer als bei der ersten Methode.

Die Enantiomerenreinheit der Folgeprodukte der Säure ist mit der der Säure identisch, da das chirale Zentrum bei den folgenden Reaktionen nicht mehr angegriffen wird.

3.3.2. Bestimmung der Enantiomerenreinheit der Produkte des Reaktions-

weges 2 (s. Kap. 3.2.1.2.)

Der spez. Drehwert der enantiomerenreinen Schlüsselverbindung (S)- 18 beträgt $[\alpha]_D = + 100 \quad 46, 69 \quad)$.

Das durch Kristallisation gewonnene (+)-Enantiomere weist einen spez. Drehwert von + 96,3 auf.

Durch Trocknen unter Schmelzen am Rotationsverdampfer konnte dieser Wert auf über $+ 98^{\circ}$ angehoben werden.

Dies entspricht einer Enantiomereinheit, die größer als 98% ist.

Bei den Folgeprodukten ergaben sich am chiralen Zentrum auch hier keine Reaktionsmöglichkeiten, die das chirale Zentrum angreifen konnten, so daß sich für die Produkte des Reaktionsweges 2 ebenfalls eine optische Reinheit von größer als 98 % ergibt.

Die erhaltenen Produkte wurden ausschließlich durch Kieselgelchromatographie getrennt, wodurch eine Änderung der Enantiomerenverhältnisse ausgeschlossen worden ist.

4. Ergebnisse

4.1. Circular dichroismus

Die Aufnahme der CD-Spektren erfolgte, wenn nicht anders angegeben, in Acetonitril (Uvasol / Fa. Merck) mit einem Dichrograph Mark III der Fa. Jobin-Yvon mit angeschlossenem Computer PDP 8.*

Die Küvetten-Schichtdicken betrugen 0,01 - 2 cm, die Konzentration bewegte sich in der Größenordnung von 1 mmol/l.

4.1.1. CD-Werte

Substanz	λ [nm]	σ [cm ⁻¹]	$\Delta\epsilon$	Bem.
(S)- <u>3</u>	348,6	28686	+3,52	
	335,4	29815	+4,45	
	324,8	30788	+3,77	
	295,2	33875	-2,77	
	253,2	39494	-1,66	
	219,0	45662	-5,38	
	193,6	51653	-9,81	
(R)- <u>6</u>	269,6	37092	-0,298	
	262,1	38153	-0,260	
	256,0	39062	-0,159	
	221,1	45228	+6,51	
(R)- <u>6</u> +KOH	272,1	36751	-0,580	
	264,8	37764	-0,566	
	220,7	45310	+3,02	
	202,5	49383	-8,61	

* Herrn U. Wagner danke ich für die sorgfältige Aufnahme der CD-Spektren.

Substanz	λ [nm]	σ [cm ⁻¹]	$\Delta\epsilon$	Bem.
<u>7a</u>	274,1	36483	-0,115	
	269,6	37092	-0,051	
	267,1	37439	+0,090	
	260,3	38417	+0,119	
	226,2	44209	+9,23	
	208,0	48077	-6,00	
(R)- <u>8</u>	273,3	36590	+0,004	
	269,2	37147	-0,041	
	261,9	38182	-0,032	
	254,5	39293	-0,013	
	219,2	45620	+0,47	
(R)- <u>9</u>	295,6	33829	+0,583	
	270,2	37010	+1,150	
	264,8	37764	+0,963	
	225,8	44287	+1,15	
	197,6	50607	-13,7	
(S)- <u>10</u>	297,9	33568	+0,017	
	277,9	35984	-0,013	
	270,1	37023	+0,062	
	262,6	38081	+0,085	
	233,0	42918	+4,94	
	207,3	48239	-10,2	
(S)- <u>11</u>	272,2	36738	+0,113	
	265,0	37736	+0,121	
	257,4	38850	+0,080	
	219,2	45620	+0,883	

Substanz	$\lambda[\text{nm}]$	$\sigma[\text{cm}^{-1}]$	$\Delta\epsilon$	Bem.
(S)- <u>21</u>	352,0	28409	+0,92	
	336,4	29726	+1,10	
	308,0	32467	+9,26	
	285,4	35039	-3,58	
	251,0	39841	+2,42	
	217,4	45998	-2,26	
	202,6	49358	+8,78	
(S,S)- <u>24</u>	274,8	36390	-0,305	
	268,3	37272	-0,302	
	227,4	43975	+1,88	
	204,0	49020	-8,01	
(S,S)- <u>24</u> -1-D	273,3	36590	-0,301	
	267,2	37425	-0,294	
	226,2	44209	+2,20	
	202,4	49407	-8,10	
	188,4	53079	+3,05	
(S)- <u>25</u> -1-D	263,0	38023	+7,30	
	226,2	44209	+8,56	
	199,0	50251	-8,3	
<u>25b</u>	267,2	37425	+4,19	
	228,0	43860	+4,99	
	198,0	50505	-0,73	
(S)- <u>27</u>	304,4	32851	+2,8	
	295,4	33852	+3,2	
	203,8	49068	+9,5	

Substanz	λ [nm]	σ [cm ⁻¹]	$\Delta\epsilon$	Bem.
(S)- <u>28</u>	272,2	36738	-0,139	
	266,4	37538	-0,142	
	230,4	43403	-0,137	
	223,0	44843	+1,7	
	218,6	45746	+1,7	
(R,S)- <u>29</u>	275,3	36321	-0,04	
	267,0	37453	-0,03	
	225,0	44444	-0,47	
	196,9	50787	+2,26	
(S,S)- <u>29</u>	273,1	36617	-0,105	
	269,9	37051	-0,099	
	266,2	37566	-0,102	
	228,5	43764	-0,73	
	218,4	45788	-0,51	
	214,0	46729	-0,67	
	204,8	48828	+2,05	
	194,6	51387	-11,9	
(S)- <u>30</u>	317,2	31526	+5,16	
	271,6	36819	+0,35	
	240,4	41597	+1,6	
	217,4	45998	-1,0	
(R,S)- <u>31</u>	270,0	37037	-0,047	
	264,2	37850	-0,043	
	232,4	43029	+0,16	
	222,4	44964	+0,22	

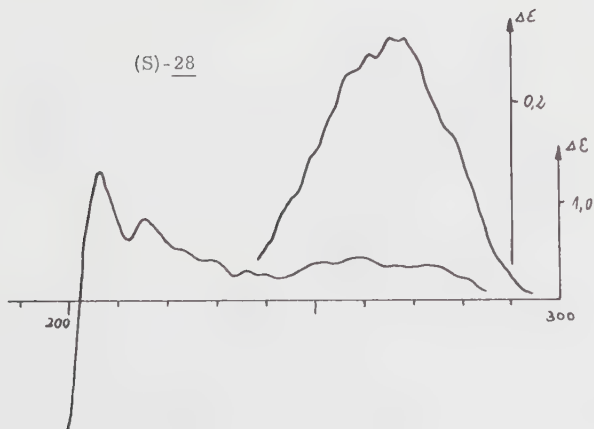
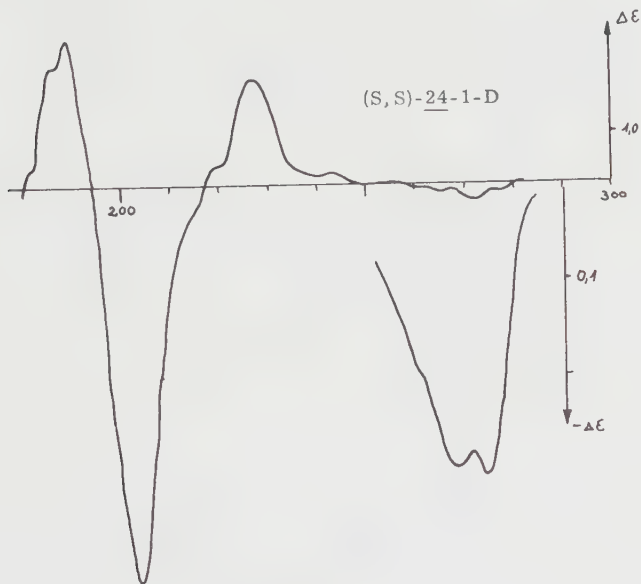
Substanz	λ [nm]	σ [cm ⁻¹]	$\Delta \epsilon$	Bem.
(S,S)- <u>31</u>	269,4	37119	-0,103	
	263,0	38023	-0,097	
	220,0	45454	+0,75	Schulter
	217,4	45998	+0,95	
	198,5	50378	+3,5	
(S,S)- <u>31</u>	272,5	36697	-0,104	in Isooctan
	266,0	37594	-0,095	
	221,6	45126	+1,32	
	217,1	46062	+1,19	
(S,S)- <u>32</u>	271,8	36792	-0,122	
	264,8	37764	-0,118	
	229,0	43668	-0,196	
	221,2	45208	+0,56	
	215,8	46339	+0,94	
	202,2	49456	+4,06	
	193,2	51760	-6,18	
(S,S)- <u>32</u>	272,4	36711	-0,115	in MI-13 (+20°C)
	266,2	37566	-0,106	
(S,S)- <u>32</u>	272,5	36697	-0,131	in MI-13 (-40°C)
	265,7	37636	-0,115	
(S,S)- <u>32</u>	272,4	36711	-0,145	in MI-13 (-100°C)
	265,5	37651	-0,122	
(S,S)- <u>32</u>	272,3	36724	-0,107	in MI-13 (-160°C)
	265,6	37651	-0,096	
(S,S)- <u>32</u> +KOH	270,8	36928	-0,019	
	233,0	42918	-0,091	

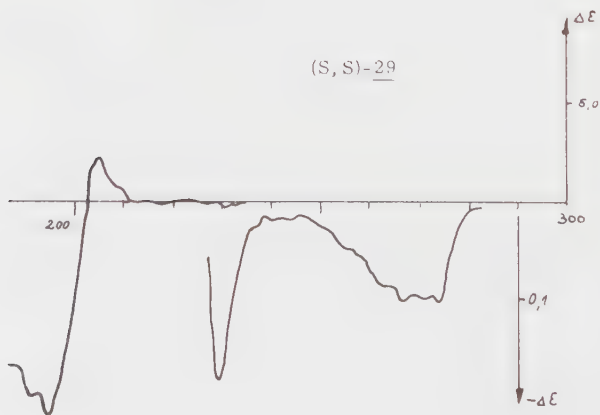
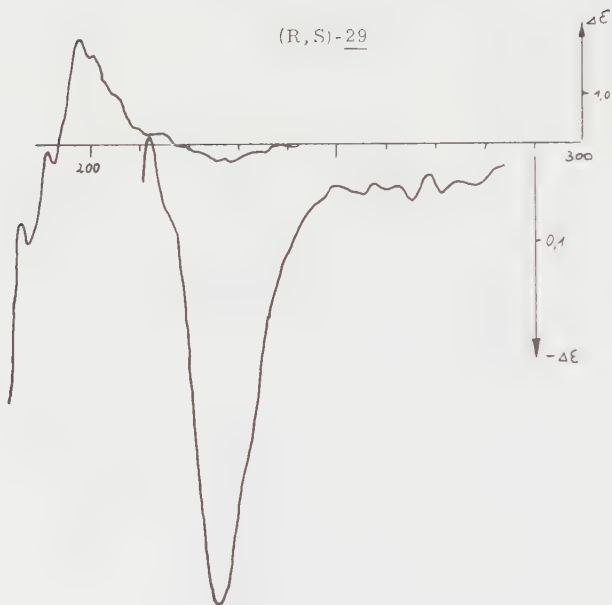
Substanz	λ [nm]	σ [cm ⁻¹]	$\Delta\epsilon$	Bem.
(S,S)- <u>32</u> + KOH (Forts.)	220,0	45455	+1,15	
	206,0	48544	+1,97	
(R,S)- <u>33</u>	273,1	36617	+0,021	
	266,7	37495	+0,020	
	218,2	45603	+0,30	
	213,6	46816	+0,26	
	210,4	47528	+0,21	
(S,S)- <u>33</u>	271,5	36832	-0,043	
	262,5	38095	-0,025	Schulter
	229,3	43611	-0,070	
	222,2	45004	+0,65	
(R,S)- <u>35</u>	271,8	36792	+0,065	
(S,S)- <u>35</u>	270,8	36928	-0,038	
	262,5	38095	-0,025	
	229,4	43592	-0,10	
	221,7	45106	+0,51	
(S)- <u>36</u>	295,8	33807	+5,80	
	216,8	46125	-1,73	
	200,6	49850	+4,97	
(S)- <u>37</u>	267,6	37369	+0,268	
	214,8	46555	+0,88	
	205,4	48685	+1,33	

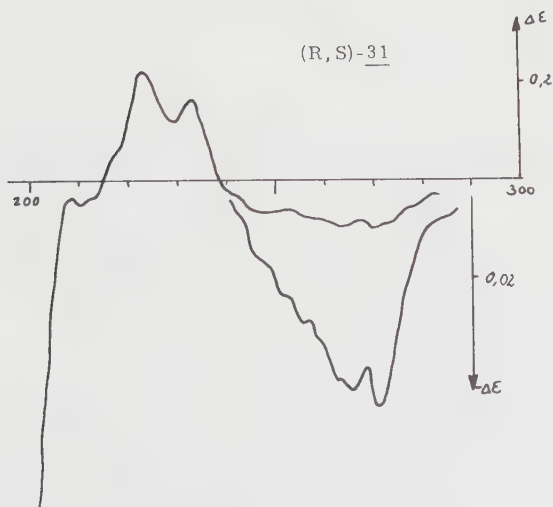
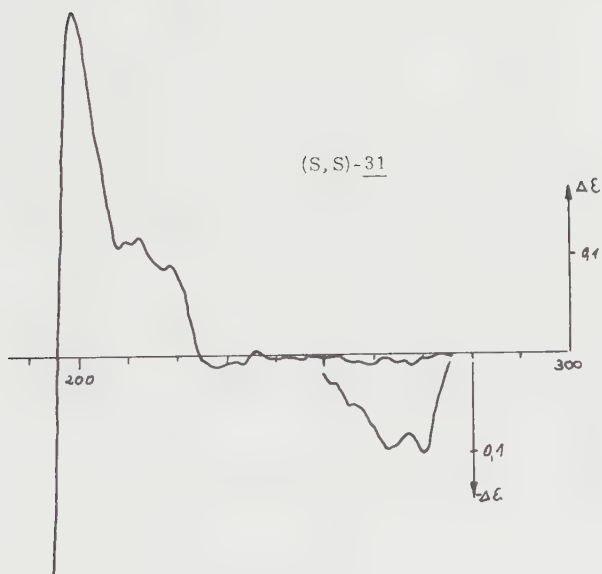
Substanz	λ [nm]	σ [cm ⁻¹]	$\Delta\epsilon$	Bem.
(S,S)- <u>38</u>	273,8	36523	-0,069	
	267,8	37341	-0,079	
	225,6	44326	-0,497	
(R,S)- <u>45</u>	291,4	34317	+6,24	
	227,2	44014	-4,35	
(R,S)- <u>45</u>	305,2	32765	+3,490	in MI-13 (-100°C)
	296,2	33761	+3,147	
	316,0	31645	+2,20	
	228,4	43783	-2,18	
(S,S)- <u>45</u>	303,0	33003	+5,20	Schulter
	295,1	39017	+5,75	
	227,0	44052	-2,3	Schulter
	213,8	46773	-3,1	
	201,2	49702	+2,5	
	186,5	53706	-18,3	

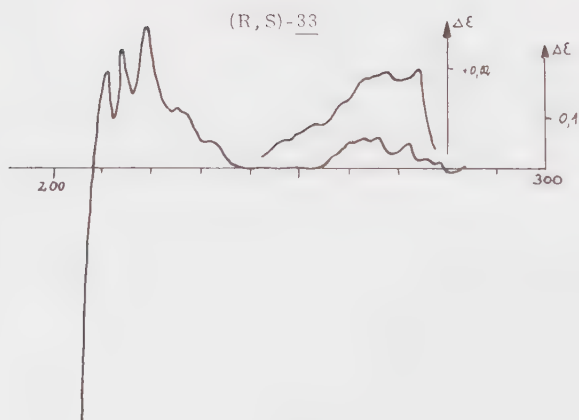
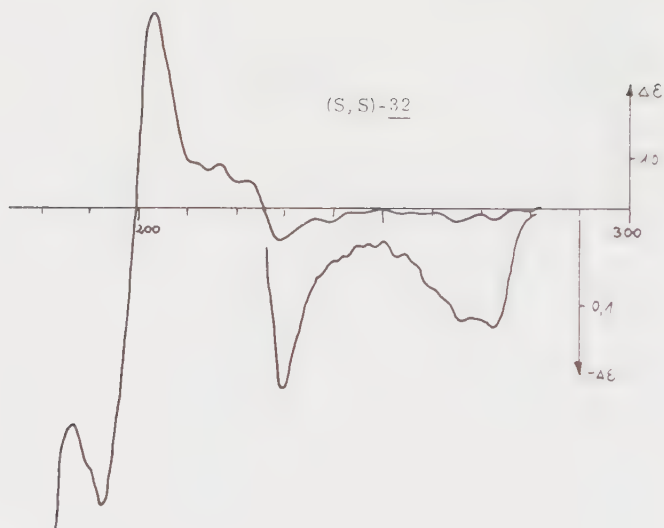
4.1.2. CD - Spektren (Auswahl) :

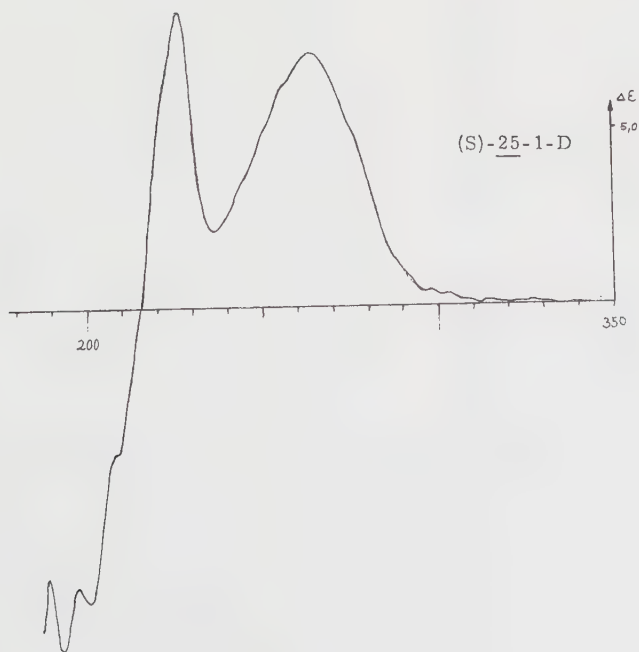
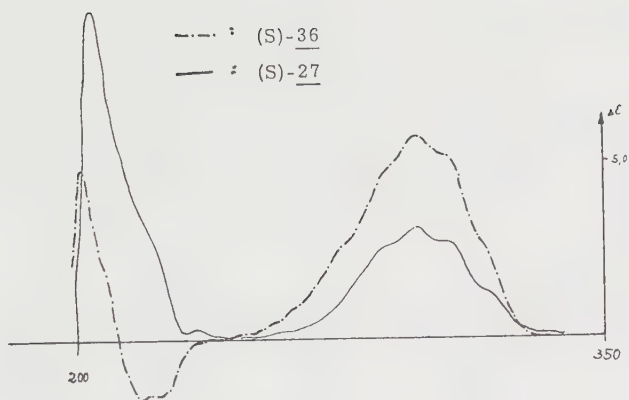
$\Delta\epsilon$ besitzt die Dimension Liter / mol·cm, die Wellenlänge λ wurde in nm aufgetragen.

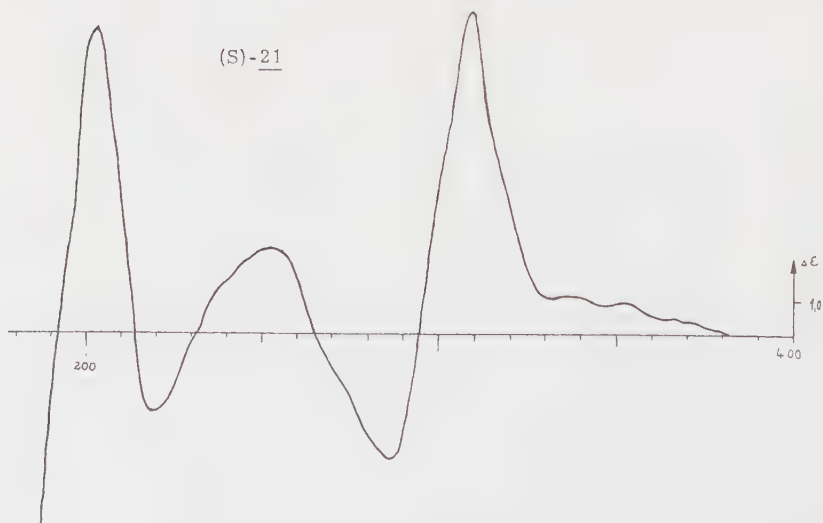
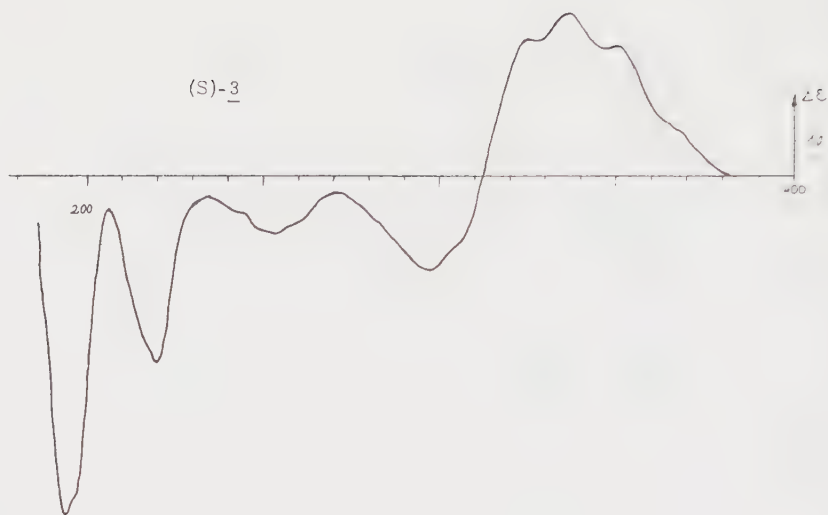












4.2. UV - Werte

Die UV- Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, in Acetonitril (Uvasol/Fa. Merck) teils mit einem UV- Spektrometer Cary 17, teils mit einem Gerät der Fa. Jobin-Yvon aufgenommen.

Die Konzentrationen betrugen bei der Aufnahme der 1L_b - Banden ca. 5 mmol/l, bei der Messung der Gesamtspektren ca. 1 mmol/l.

ϵ besitzt die Dimension Liter /mol . cm.

Substanz	λ [nm]	σ [cm ⁻¹]	ϵ	Bem.
(S)- <u>3</u>	296	33783	1865	
	254	39370	10200	
	207	48309	24000	
<u>4</u>	268,8	37202	190	Schulter
	263,5	37950	230	
	217	46083	8700	Schulter
	199	50251	55000	
(R)- <u>6</u>	271,2	36876	165	
	263,8	37907	190	
	257	38910	120	Schulter
	210	47619	4500	Schulter
	194	51546	25000	
<u>7a</u>	273	36630	460	
	265	37735	640	
	257	38910	660	
	212	47169	15000	Schulter
	198	50505	40000	

Substanz	λ [nm]	σ [cm ⁻¹]	ϵ	Bem.
(R)- <u>8</u>	271,8	37180	315	Schulter
	264	37878	360	
	257,5	38834	300	
(S)- <u>10</u>	272	36764	430	Schulter
	207	48309	21000	
(S)- <u>11</u>	272,5	36697	380	
	265	37735	400	
	212	47169	9500	
	198	50505	45000	
(S)- <u>21</u>	301	33222	1800	Schulter
	292	34246	1900	
	250	40000	11400	
	211	47393	25000	
(S,S)- <u>24</u> -1-D	275	36363	260	
	268,5	37243	320	
	218	45871	8500	
	200	50000	35000	
(S)- <u>25</u> -1-D	265	37735	8400	
	221	45248	18000	
	214	46728	17000	
<u>25b</u>	266	37593	9200	
	228	43859	14000	
	221	45248	20000	
	215	46511	19500	

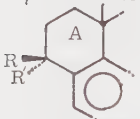
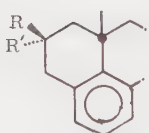
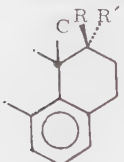
Substanz	λ [nm]	σ [cm ⁻¹]	ϵ	Bem.
(S)- <u>28</u>	272	36764	165	Schulter
	268	37313	240	Schulter
	264	37878	300	
	220	45454	8500	Schulter
	213	46948	9500	Schulter
	198	50505	35000	
(R,S)- <u>29</u>	270	37037	140	Schulter
(Isooctan)	260	38461	310	
	216	46296	3800	Schulter
(S,S)- <u>29</u>	272,5	36697	140	Schulter
	269	37174	190	Schulter
	262,5	38095	260	
	215	46511	9000	Schulter
(S)- <u>30</u>	318	31446	7500	
	301	33222	7900	
	230	43478	6950	
	217	46082	6850	
	202	49504	7950	
(R,S)- <u>31</u>	263	38022	300	
	218	45871	8500	
	199	50251	45000	
(R,S)- <u>31</u>	270	37037	215	Schulter
(Isooctan)	264,5	37807	240	
	216	46296	6500	

Substanz	λ [nm]	σ [cm ⁻¹]	ϵ	Bem.
(S,S)- <u>31</u>	272,5	36697	110	Schulter
(Isooctan)	269,5	37105	185	
	262,5	38095	230	
	220	45454	5800	Schulter
	215	46511	6500	
(S,S)- <u>32</u>	272,5	36697	140	Schulter
	268,5	37243	200	Schulter
	261,5	38240	275	
(S,S)- <u>32</u>	272,5	36697	140	Schulter
(in MI 13)	268,5	37243	200	
	262	38167	250	
	215	46511	10000	Schulter
	197	50761	45000	
(R,S)- <u>33</u>	263	38022	250	
	216	46296	8300	Schulter
	198	50505	25000	
(S,S)- <u>33</u>	272,5	36697	100	Schulter
	269	37174	180	Schulter
	255	39215	380	
(R,S)- <u>35</u>	270	37037	210	Schulter
(Isooctan)	262,5	38095	230	
(S,S)- <u>35</u>	270	37037	200	Schulter
	262	38167	250	
	257	38910	240	Schulter

Substanz	λ [nm]	σ [cm ⁻¹]	ϵ	Bem.
(S)- <u>36</u>	295	33898	95	Schulter
	271,5	36832	230	
	264	37878	270	
	220	45454	9500	Schulter
	198	50505	30000	
(S)- <u>37</u>	265	37735	1000	
	217	46082	10000	
	200	50000	45000	
(S)- <u>38</u>	270	37037	210	Schulter
	264	37878	270	
	217	46082	6200	Schulter
	201	49751	25000	
(R,S)- <u>45</u>	292	34246	120	Schulter
	262,5	38095	290	
	220	45454	10000	Schulter
	20249504	49504	35000	
(S,S)- <u>45</u>	292	34246	150	Schulter
	263	38022	300	
	220	45454	10500	Schulter
(S)- <u>50</u>	300	33333	150	Schulter
	282	35460	750	
	274	36496	950	Schulter

4.3. Diskussion der Spektren

4.3.0. Übersicht der CD-Spektren der Hexahydrophenalen Derivate

Substit.- typ	Substanz	R	R'	CD (Vorzeichen)			
				1L_b	1L_a	E	1B
	(S,S)- <u>24</u>	OH	H	-	+		-/+
	(S,S)- <u>24</u> -1-D	OH	D	-	+		-/+
B	(S)- <u>28</u>			-	+	-	+
	(S,S)- <u>29</u>	OH	H	-	-	-	+/-
	(R,S)- <u>29</u>	H	OH	-	(+)	-	+/-
	(S,S)- <u>31</u>	COOCH ₃	H	-	+		+
	(R,S)- <u>31</u>	H	COOCH ₃	-	+	+	-
	(S,S)- <u>32</u>	COOH	H	-	+	-	+/-
	(S,S)- <u>32</u>	COO ⁻	H	-	+		+/-
	(S,S)- <u>33</u>	CH ₂ OH	H	-	+	-	+
	(R,S)- <u>33</u>	H	CH ₂ OH	+	+		-
	(S,S)- <u>35</u>	CH ₃	H	-	+	-	(+)
	(R,S)- <u>35</u>	H	CH ₃	+			
	(S)- <u>37</u>			+	+		+/{-}
	(S,S)- <u>38</u>	OH	H	-	-		(-)

4.3.1. Die Feinstruktur der 1L_b - Bande

Die Feinstruktur der 1L_b - Bande im CD lehnt sich eng an diejenige im UV an, da der Cotton-Effekt neben dem magn. Moment auch vom elektr. Moment abhängt (s. Gl. 3 unter Pkt. 2.2.1.).

Im Prinzip sollte man in CD- Spektren mit guter Feinstruktur, analog zum UV- Spektrum, die zwei Hauptserien der verschiedenen Anteile I_v und I_q erkennen.

I_q weist einen 0-0- Übergang auf und setzt sich in einer Serie von Absorptionsbanden mit ca. 1000 cm^{-1} Wellenzahlenunterschied, den Quanten der totalsymmetrischen "Atmungsschwingung" (a_{1g} in Benzol), fort.

Der Anteil I_v zeigt in der Hauptserie die Kombination von

$$\nu_{0-0} + 1 \cdot (e_{2g}) + \nu' \cdot (a_{1g}) \quad (\nu' = 0, 1, 2, \dots) \text{ ohne den 0-0-Übergang.}$$

(e_{2g}) und (a_{1g}) bedeuten hier Normalschwingungen, die analog zur e_{2g} - und a_{1g} - Schwingung im Benzol auftreten.

Durch eine Analyse der UV- und CD- Banden des 1L_b - Übergangs lassen sich folglich Abschätzungen über die Beteiligung der einzelnen Anteile am Gesamteffekt machen.

4.3.1.1. Substitution des Typs A (siehe Kap. 4.3.0.)

Die Verbindung (S,S)- 24 (und ihr deuteriertes Derivat) nimmt unter den hier zu besprechenden Verbindungen eine Sonderstellung ein, weil bei ihr einer der Substituenten ein spektroskopisches Moment q ⁵⁾ aufweist, das von denen der anderen Substituenten stark verschieden ist.

Dies sollte sich nach der Theorie ^{1a)} dahingehend auswirken, daß der I_q - Anteil des 1L_b - Übergangs einen größeren Teil des Gesamteffektes ausmacht, als bei den Derivaten mit 1,2,3- Substitution und sehr ähnlichen Substituenten (z.B. verschied. Alkylgruppen).

Im UV- Spektrum dieser Verbindungen ist auch deutlicher als bei den anderen Hexahydrophenalen- Derivaten eine Bande zu sehen, die dem 0-0- Übergang entspricht.

Bei (S,S)- 24 liegt der 0-0- Übergang der 1L_b - Bande im CD- Spektrum bei 273,4 nm. Die für diese Substitution nach Petruska ⁵⁾ berechnete Wellenzahl (mit $l_1 = 440$, $l_2 = 370$, $l_3 = 515$, $v_1 = -7$, $v_2 = 6,5$, $v_3 = 7,5$) beträgt $36\,335\text{ cm}^{-1}$ (275,2 nm).

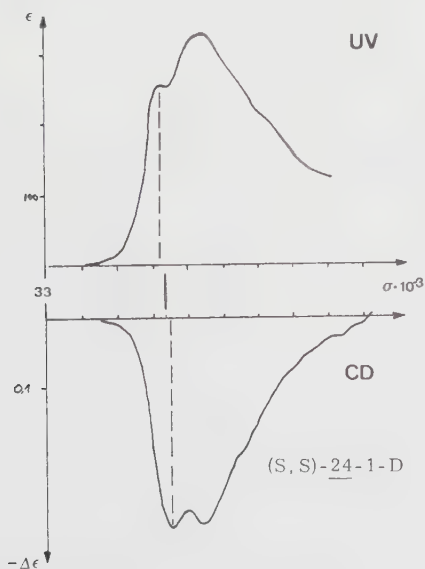
Berücksichtigt man eine sog. Ortho-Korrektur bei der Berechnung ⁵⁾, erhält man für den 0-0- Übergang einen Wert von 271,5 nm.

Ein Vergleich der beiden berechneten Werte (mit und ohne Ortho-Korrektur) der einzelnen Hexahydrophenalen- Verbindungen mit den gemessenen Werten zeigt, daß die experimentell erhaltene Wellenlänge des 0-0- Übergangs etwa dem Mittelwert der zwei berechneten entspricht.

Die Wechselwirkungen der in ortho-Stellung zueinander stehenden Alkylgruppen scheinen sich in dem vorliegenden verhältnismäßig starren System weniger stark auszuwirken, als in offenkettigen Verbindungen, an den Petruska die ortho- Korrekturfaktoren ermittelt hat.

Die einzelnen Feinstrukturbanden im CD und auch im UV beginnen mit dem 0-0- Übergang und zeigen eine Absorptionsserie mit einem Wellenzahlenunterschied von ca. 1000 cm^{-1} fort, was jeweils einem Quant der totalsymm. "Atmungsschwingung" entspricht.

Für den Gesamteffekt kann man daraus ableiten, daß der Anteil I_q vorherrscht. Durch die fehlende starke Feinstruktur muß man aber schließen, daß auch andere Serien (z.B. vibrationserlaubte Serien) dazu beitragen.



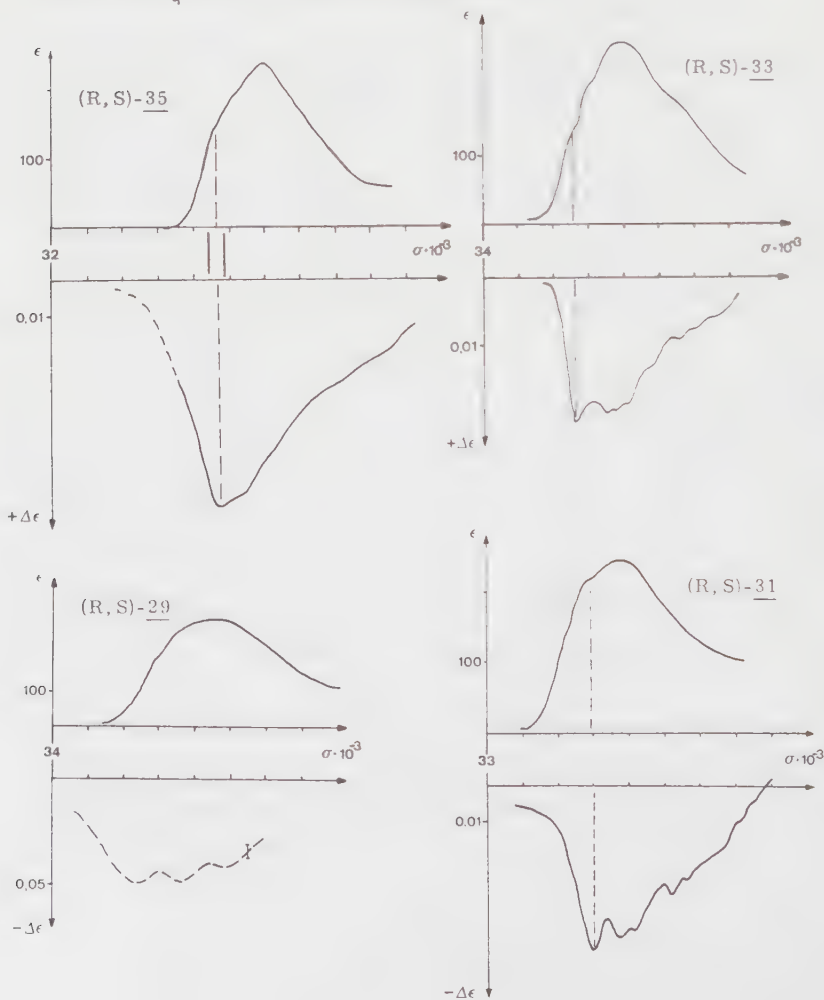
In den folgenden Spektren sind die gemessenen Lagen der 0-0-Übergänge eingetragen.

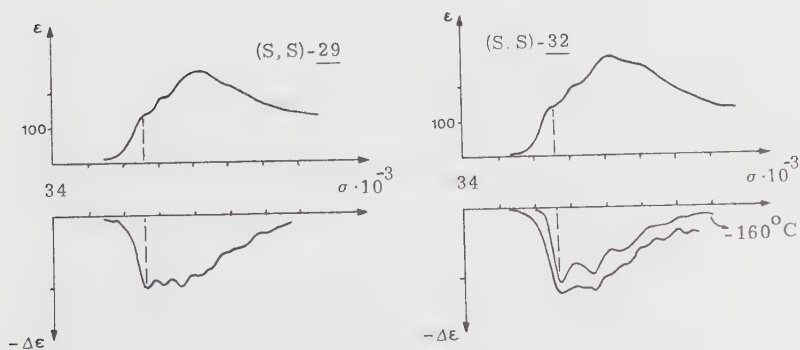
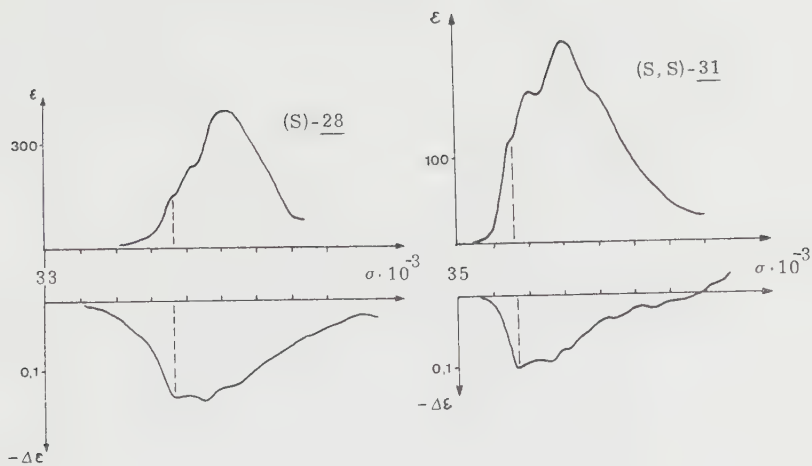
Zwischen den Spektren sind die nach Petruska⁵⁾ berechneten Werte eingezeichnet.

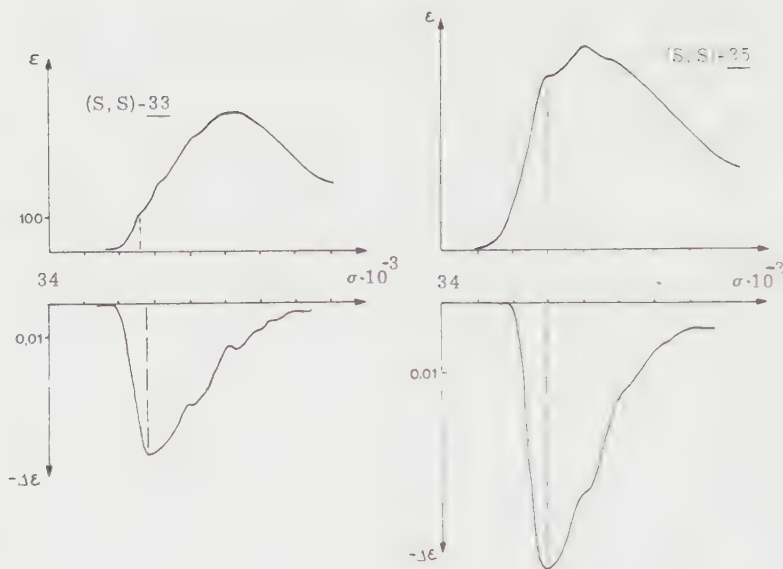
ϵ und $\Delta\epsilon$ sind in den üblichen Dimensionen angegeben, σ besitzt die Dimension cm^{-1} .

4.3.1.2. Substitution des Typs B (siehe Kap. 4.3.0.)

Dieser Typ weist in allen Fällen Substituenten auf, deren q-Werte nur wenig voneinander abweichen. Eine Folge davon ist, daß bei der vorhandenen 1,2,3- Substitution der resultierende Vektor des elektr. Momentes gemäß Platt ¹⁰⁾ klein wird, was sich im UV in einer Verminderung des I_q - Anteils bemerkbar machen müßte.





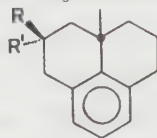


Durch Ausmessen der Lagen der Einzelmaxima, die in den UV- und CD- Spektren der Verbindungen dieses Typs zu sehen sind, kann man eine Abschätzung der Anteile I_v und I_q vornehmen.

Dabei werden wieder die beiden Hauptserien der zwei verschiedenen Anteile (s. Kap. 4.3.1.) für die Zuordnung herangezogen.

Genauere Aussagen lassen sich hierbei nur im langwelligen Bereich der 1L_b - Bande machen, da hier die Absorptionsbanden der Anfangsglieder der jeweiligen Hauptserie nicht durch andere Kombinationsbanden überdeckt werden.

In Tab.3 sind für Verbindungen des Typs B die möglichen Zuordnungen der Feinstrukturmaxima angegeben:



Tab. 3 :

R	R'	C D		U V	
		I _q	I _v	I _q	I _v
COOH	H	<u>0</u> , 1, 2	(1), (2)	(0)	(1), <u>2</u> , (3)
COOCH ₃	H	<u>0</u> , 1	(2)	(0)	1, <u>2</u> , (3)
CH ₂ OH	H	<u>0</u>	2, 3	(0)	(1), (2), <u>3</u>
CH ₃	H	<u>0</u> , (1), (2)	-	(0), <u>1</u> , (2)	-
OH	H	<u>0</u> , <u>1</u>	<u>1</u> , 2	(0)	(1), <u>2</u> , (3)
		(0), <u>1</u> , (2)	-	(0)	(1), <u>2</u>
H	COOCH ₃	<u>0</u> , [1]	-	(0), <u>1</u>	-
H	CH ₂ OH	<u>0</u> , 1	2	(0)	(1), <u>2</u>
H	CH ₃	<u>0</u>	[1], [2]	(0)	(1), <u>2</u>
H	OH	<u>0</u>	-	-	[2]

Die unter den Spalten I_q stehenden Zahlen beziehen sich auf die Maxima der totalsymm. Serie: $\nu_{0-0} + \nu'_1 \cdot (q_{1g})$ ($\nu'_1 = 0, 1, 2, \dots$), die unter I_v stehenden Zahlen auf die Maxima der vibrat. erlaubten Serie: $\nu_{0-0} + 1 \cdot (e_{2g}) + \nu'_2 \cdot (a_{1g})$ ($\nu'_2 = 0, 1, 2, 3, \dots$).

Unterstrichene Zahlen: Bande ist das Hauptmax. des Spektrums

Zahlen in runden Klammern: Bande ist als Schulter erkennbar

Zahlen in eckigen Klammern: Zuordnung wird vermutet.

Aus Tab. 3 kann man entnehmen, daß im CD- Spektrum dieses Substitutionstyps der 0-0- Übergang zu den größten Absorptionsmaxima gehört und die zu ihm gehörende substitutionserlaubte Serie meist in den Spektren sichtbar ist.

Etwas untergeordnet kann man oft auch die vibrationserlaubte Serie erkennen.

Ein völlig anderes Bild zeigt sich bei den UV- Spektren:

Hier sind die 0-0- Übergänge durchweg nur als schwache Schultern zu sehen und bei den meisten Spektren herrscht die vibrationserlaubte Serie vor, deren 2. Maximum oft auch das Absorptionshauptmaximum der gesamten 1L_b - Bande darstellt.

Diese Tatsache steht im Einklang mit der Theorie von Platt¹⁰⁾ und beweist die Gültigkeit der Kompensation der spektrosk. Momente bei 1,2,3- Substitution und Substituenten mit gleichen q - Werten.

Der Restbetrag des Gesamtvektors μ_R , hervorgerufen durch die nicht völlig identisch spektrosk. Momente der drei Substituenten, ist für das Auftreten der kleinen Absorptionsschultern im Bereich des 0-0- Übergangs des UV- Spektrums verantwortlich.

Aus den vom UV- Spektrum abweichenden Lagen der Absorptionsbanden und dem Vorhandensein der 0-0- Bande des 1L_b - Übergangs im CD- Spektrum kann geschlossen werden, daß trotz des kleinen resultierenden elektr. Übergangsmoments der substitutionserlaubte Anteil I_q (mit 0-0- Übergang) den überwiegenden Beitrag zur Gesamtrorationsstärke liefert.

Für diesen Anteil I_q bestehen nach Gleichung 6 bei C_{2v} - Symmetrie (1,2,3- Substitution) wiederum zwei Möglichkeiten (bzw. eine Kombination

aus beiden), die Rotationsstärke zu erhalten:

$$R = \mu_{\perp,s} \cdot m_{\perp} + \mu_r \cdot m_{r,s} \quad (Gl. 8)$$

$m_{\perp}, \mu_{\perp}$: magn. bzw. el. Moment senkrecht zur Ringebene

m_r, μ_r : magn. bzw. el. Moment in der Benzol-Ringebene

$m_{r,s}, \mu_{\perp,s}$: Momente, die durch die chiralen Störungen induziert werden.

Der erste Summand der Gleichung 8 enthält dabei ein magn. Moment senkrecht zur Ringebene, das durch das el. Moment μ_R in der Ringebene induziert wird.

Das nötige el. Moment senkrecht zur Ringebene muß durch Wechselwirkung der chiralen Umgebung mit dem π -System des Benzolrings geliefert werden.

An den von Schönfelder synthetisierten homochiral-substituierten Benzolderivaten ²³⁾ konnte gezeigt werden, daß der erste Summand der obigen Gleichung bei Mono- und 1,3,5-Trisubstitution überwiegt.

Da das el. Moment μ_R bei Hexahydrophenalen-Derivaten bis auf die Größe mit dem bei monosubstituierten Benzolverbindungen vergleichbar ist, kann man schließen, daß auch hier der Term mit den Momenten senkrecht zur Ringebene den Cotton-Effekt bestimmt.

Würde der zweite Term dominieren, müßte ein el. Moment μ_r in der Benzol-Ringebene einen bestimmenden Beitrag leisten.

Dies widerspricht jedoch dem Aussehen der UV-Bande, bei der bei der Wellenlänge des 0-0-Übergangs nur verschwindend geringe Absorption zu beobachten ist.

Die 1L_b - Feinstrukturbanden der (2R)-substituierten Derivate besitzen gegenüber denen der (2S)- Verbindungen im CD kein signifikant verschiedenes Erscheinungsbild.

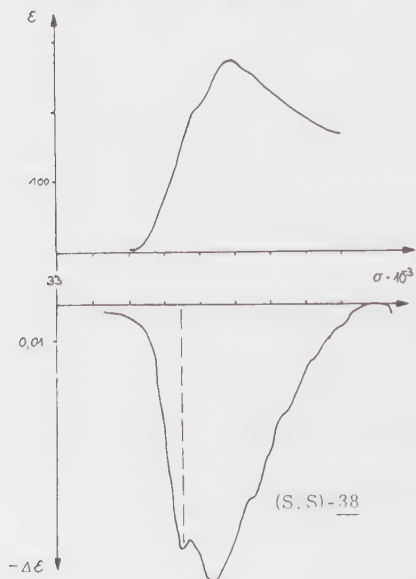
4.3.1.3. Substitutionstyp C (siehe 4.3.0.) :

Bei Verbindung (S,S)- 38 dominiert im CD- Spektrum wieder die 0-0- Bande mit anschließender totalsymm. Serie.

Die vibrationserlaubte Serie ist nur andeutungsweise zu sehen.

Das UV- Spektrum zeigt ein umgekehrtes Bild:

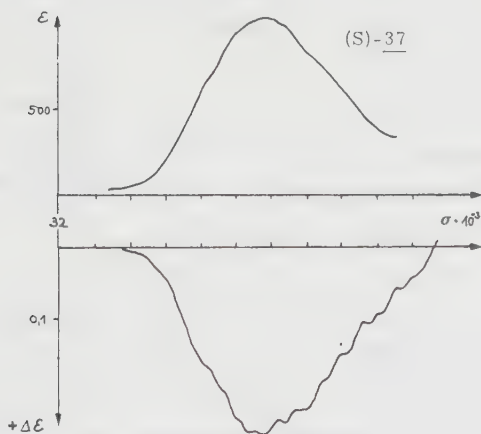
Während kein 0-0- Übergang zu erkennen ist, kann man bei 270 nm (Schulter) und 263 nm (Hauptmaximum) die um ca. 520 cm^{-1} zum 0-0- Übergang (entnommen aus dem CD- Spektrum) versetzte Hauptserie des Vibrationsanteils I_v beobachten.



Aus dem Aussehen der 1L_b - Banden dieser Verbindung lassen sich die gleichen Schlüsse ziehen, wie bei den Verbindungen des Typs B (s. 4.3.1.2.).

Eine Ausnahme von allen vermessenen Verbindungen der drei Typen stellt das Acetal (S)- 37 dar.

Während bei allen anderen Hexahydrophenalen-Derivaten im CD eine deutliche 0-0- Bande zu sehen ist, weist (S)- 37 in diesem Bereich weder ein Maximum noch eine deutliche Schulter auf.



Eine Feinstruktur ist im UV- Spektrum nicht vorhanden, und im CD- Spektrum liegen auf der kurzwelligen Seite des Maximums nur eine größere Anzahl kleiner Schultern, die nicht den Hauptserien zugeordnet werden können.

Offensichtlich bestimmt bei dieser Verbindung ein anderer Beitrag zur Rotationsstärke den Cotton- Effekt als bei den übrigen Verbindungen. Da weiterhin kein klar hervortretender 0-0- Übergang vorhanden ist, muß geschlossen werden, daß sich die chirale Störung vor allem auf den Vibrationsanteil I_V auswirkt.

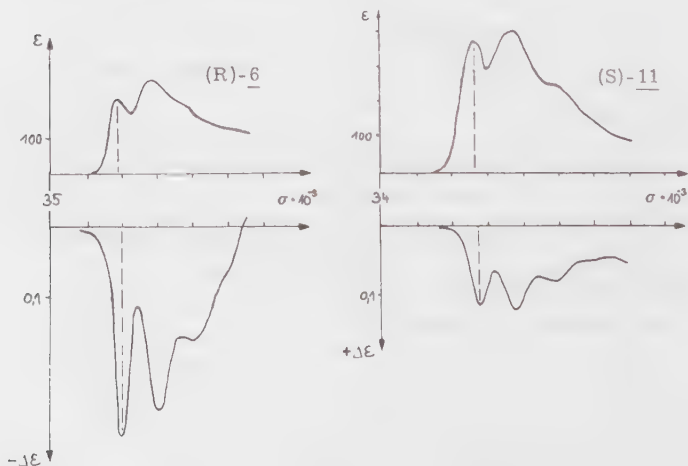
Dies kann man auch aus der Tatsache ersehen, daß sich die UV- und CD- Spektren im Gegensatz zu denen der übrigen Verbindungen im Erscheinungsbild ähnlich sind, also dasjenige elektr. Moment eine dominierende Rolle im CD spielt, welches auch für die Absorption im UV verantwortlich ist.

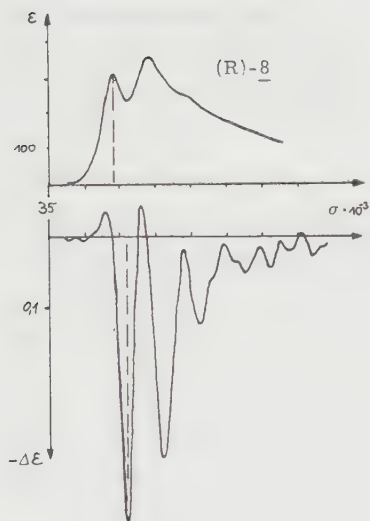
Ein Grund für dieses Verhalten zeigt sich im, für diesen Verbindungstyp, extrem hohen Absorptionskoeffizienten ϵ , der auf einem großen el. Übergangsmoment beruht.

Der CD könnte durch einen sog. $\mu_1 - \mu_2$ - Mechanismus ⁷⁰⁾ hervorgerufen werden, wobei das im Substituenten lokalisierte el. Moment helikal zum el. Moment in der Ringebeane des Benzolkerns angeordnet ist und so die notwendige Ladungsrotation bewirkt.

4.3.1.4. Tetralin- Derivate

Im Gegensatz zu den Hexahydrophenalen- Derivaten zeigen die 1L_b - Banden einiger Zwischenprodukte vom Tetralintyp ausgeprägte Feinstrukturen mit Serienabständen von ca. 1000 cm^{-1} .





Der hier sichtbare Wechsel des Vorzeichens innerhalb der 1L_b -Bande im CD-Spektrum ist auf verschiedene Konformationen des Moleküls zurückzuführen. Es überwiegt dabei die Konformation mit equatorialer Hydroxymethylgruppe, bei der der aliphatische Ring eine M - Helizität besitzt.

Die Feinstrukturen im CD- und UV- Spektrum sind im Aussehen vergleichbar und weisen starke 0-0- Übergänge auf. Dies läßt die Aussage zu, daß das el. Moment in der Ringebene sowohl im UV als auch im CD an den Effekten vorherrschend beteiligt ist.

Aus der Gruppentheorie ergibt sich für den CD die gleiche Aussage: Das Tetralinsystem weist in 1. Näherung C_{2v} - Symmetrie auf, was für den 1L_b - Übergang zu folgender Gleichung führt:

$$\text{Tetralinsystem: } R_{C_{2v}} = \mu_z \cdot m_{z,s}$$

Dies bedeutet, daß ein vorhandenes el.Moment ein magn. Moment benötigt, welches ebenfalls in der Benzol-Ringebene liegt.

Zieht man in 2. Näherung die Symmetrie des aliphatischen Ringes hinzu, ergibt sich mit dessen stabiler Halbsesselform für das Molekül C_2 -Symmetrie.

Bei dieser Symmetrie sind sowohl das elektr. als auch das magn. Moment in z-Richtung erlaubt:

$$\text{Tetralinsystem: } R_{C_2} = \mu_z \cdot m_z$$

Durch dieser Erlaubtheit ergibt sich bei einer durch weitere Substituenten am aliph. Ring stabilisierten Konformation eine verhältnismäßig große Rotationsstärke für den substitutionserlaubten Anteil I_q und deshalb auch ein deutliches Übergewicht über einen eventuell vorhandenen, jedoch im CD-Spektrum nicht erkennbaren vibrationserlaubten Anteil I_v .

4.3.2. Die Intensitäten und Vorzeichen der 1L_b - Bande

Unter den Hexahydrophenalen- Derivaten sind zwei Verbindungen, die mit einem $\Delta\epsilon$ von ca. 0,3 eine signifikant größere Rotationsstärke aufweisen, als die übrigen.

Es handelt sich dabei um das in benzyllischer Stellung hydroxylierte Produkt (S,S)- 24 und das Acetal (S)- 37.

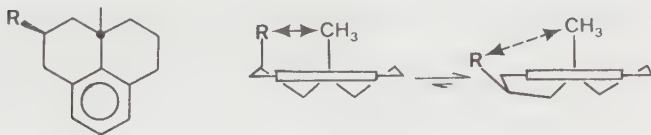
In beiden Fällen ist aus strukturellen Gründen eine stärkere Wechselwirkung des Substituenten mit dem arom. Ring möglich, was sich auch durch ein größeres ϵ im UV bemerkbar macht.

Der überwiegende Teil der (2S)- substituierten Verbindungen besitzt ein $\Delta\epsilon$ um - 0,1.

Da sich die verschiedenen Gruppen an C-2 wegen ihrer Entfernung vom Benzolring nicht mehr stark unterschiedlich induktiv auf die Rotationsstärke auswirken sollten, kann man aus dem fast gleichen $\Delta\epsilon$ schließen, daß innerhalb dieser Verbindungen ähnliche konformative Bedingungen vorliegen.

So ist wahrscheinlich, daß durch die hier mögliche 1,3- diaxiale Wechselwirkung mit der Methylgruppe an C-3a eine konformative Änderung der im Grundgerüst begünstigten Halbsesselform stattfindet.

Bild 7 :



Die Größe und das Vorzeichen des Cottoneseffektes wird dann vor allem durch das nun nicht mehr achirale Grundgerüst bestimmt.

Durch diese Konformationsänderung kommt es in der Umgebung des Benzolchromophors in 1. Näherung zu einer C_2 - symmetrieartigen Anordnung.

Vergleicht man diese Konformation mit denen von Verbindungen des Tetralintyps, liegt der Schluß nahe, daß hier die gleiche Vorzeichenregel gelten kann.

Bild 8 :



Eine weitere Unterstützung der Hypothese, daß die Konformation in unmittelbarer Nachbarschaft zum Benzolchromophor in diesem Fall einen bestimmenden Einfluß auf die Rotationsstärke aufweist, ist die Tatsache, daß bei verringerter sterischer Wechselwirkung zwischen den Substituenten an C-2 und der Methylgruppe an C-3a der CD kleiner wird. In diesem Fall verliert die das Vorzeichen bestimmende chirale 2. Sphäre an Über-

gewicht.

$$|\Delta\epsilon|(\text{COOR}) > |\Delta\epsilon|(\text{CH}_2\text{OH}) \geq |\Delta\epsilon|(\text{CH}_3)$$

Bei der Aufnahme von Tieftemperaturspektren (+20, -40, -100, -160°C) an (S,S)- 32 wurde festgestellt, daß die Feinstrukturen der 1L_b - Bande mit sinkender Temperatur wesentlich deutlicher werden.

Dies kann u.a. auf eine Verminderung der Pseudorotation der aliphatischen Ringe zurückzuführen sein.

Bei einer Temperatur von - 160°C nimmt auch die Intensität des Übergangs ab (bei deutlicher Feinstruktur).

Eventuell ist hier ein Punkt erreicht, an dem das thermodynamische Gleichgewicht die Halbsesselform des zusätzlich substituierten aliphatischen Ringes, die einen weniger negativen CD aufweist, stärker begünstigt als die Boot-Form.

Die Konformation nähert sich dabei wieder der des achiralen Grundgerüsts, wobei sich die CD-Effekte der 2. Sphäre verringern und die der 3. Sphäre ein größeres Gewicht bekommen.

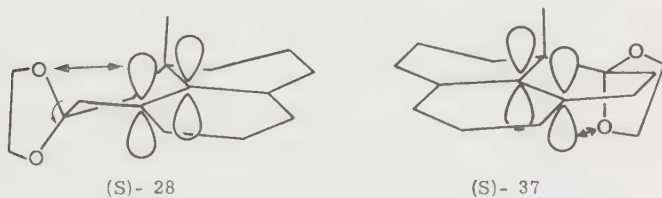
Beim Vergleich der beiden Acetale (S)- 37 und (S)- 28 fallen die großen Unterschiede der Intensität der 1L_b - Bande im UV- als auch im CD-Spektrum auf.

(S)- 37 besitzt deutlich erhöhte Intensitäten, während sich diejenigen von (S)- 28 im Bereich von "normalen" wenig gestörten Benzol-Derivaten befinden.

Im Falle eines ungestörten Grundgerüsts, was bei (S)- 37 zutrifft, müßten beide Verbindungen bis auf das Vorzeichen etwa gleich große Effekte hervorbringen, da die Distanz der Acetalsauerstoffe zum Ring identisch wäre.

Durch Deformation des Grundgerüsts bei (S)- 28 wird die Wechselwirkung zwischen den π -Orbitalen und dem räumlich nahen axialen Acetalsauerstoff stark vermindert.

Bild 9 :



Dieser starke Einfluß der Konformationsänderung könnte ein weiterer Hinweis dafür sein, daß der größte Beitrag zur Gesamtrrotationsstärke durch einen μ_1 - μ_2 - Mechanismus ⁷⁰⁾ geliefert wird, da bei ihm die Überlappung der Orbitale eine große Rolle spielt.

Nicht in diese Betrachtung einreihen läßt sich der Effekt des Carboxylations in (2S)- Stellung.

In der 1L_b - Bande tritt hier ein sehr kleines $\Delta\epsilon$ von weniger als - 0,02 auf.

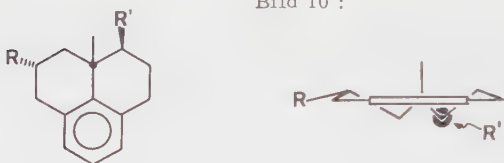
Eventuell existiert hier eine Überlagerung des oben besprochenen negativen Anteils am Cotton-Effekt durch eine C_2 - Anordnung mit einem positiven, der durch die geladene Carboxylatgruppe hervorgerufen wird.

Bei den Verbindungen mit (2R)- und (4S)- Substituenten besteht keine sterische Hinderung zwischen den einzelnen Molekülteilen.

Aus diesem Grund kann man von einer "idealen" Halbsesselform der beiden aliphatischen Ringe ausgehen und das Grundgerüst als achiral betrachten.

Dies hat zur Folge, daß die gemessenen Rotationsstärken in guter Näherung ein Bild des Effektes wiedergeben, der vom chiralen Einfluß der Substituenten am Grundgerüst geliefert wird (nach Sneath⁷¹) die 3. Sphäre).

Bild 10 :



Das achirale Grundgerüst kann man wegen seiner C_s - Symmetrie als eine "meso- Verbindung" ansehen.

Der gemessene Effekt gibt deshalb - anders als z.B. bei C_2 - Symmetrie - die Differenz der Effekte der linken und rechten Molekülhälfte wieder.

Die einzelnen (2R)- Verbindungen zeigen in der Größe wie im Vorzeichen ein unterschiedliches Verhalten:

Tab. 4 :

$R' = H$	R	$\Delta \epsilon (^1L_b)$
	- COOR	-0,047
	- OH	(< -0,04)
	- CH ₂ OH	+0,021
	- CH ₃	+0,065

Es kommt dabei zu einem Vorzeichenwechsel, der mehrere Erklärungen zuläßt:

Die Benzolringebene ist in der Darstellung durch Sektoren ¹⁹⁾ eine Knotenfläche.

Die (2R)- Substituenten liegen sehr nahe an dieser Ebene, und die Bindungen zum Grundgerüst werden direkt von ihr geschnitten.

Dies könnte ein Grund für die kleinen Absolutwerte von $\Delta\epsilon$ und das sensible Verhalten auf kleine Änderungen im Substituenten sein, welches im Vorzeichenwechsel deutlich wird.

So kann z.B. die Umkehr des interchromophoral ²²⁾ induzierten el. Momentes senkrecht zur Ringebene zum Vorzeichenwechsel innerhalb dieser homochiralen Reihe Anlaß geben.

Ebenso können Solvatations-Effekte ⁸⁰⁾, die die verschiedenen Substituenten unterschiedlich beeinflussen, zu diesem Ergebnis führen.

Die (4S)- Verbindung (S,S)- 38 (Bild 10 : R = H, R' = OH) besitzt einen im Vergleich zu den (2R)- Verbindungen höheren $|\Delta\epsilon|$ - Wert. Am Modell läßt sich zeigen, daß bei dieser Verbindung der Substituent, der den chiralen Beitrag liefert, etwas weiter von der Knotenfläche der Ringebene entfernt ist, als der in den (2R)- Verbindungen, und deshalb der größere Wert erwartet werden darf.

Für die Vorzeichen aller synthetisierten Hexahydrophenalen-Verbindungen läßt sich kein gemeinsames Verhalten feststellen.

Man kann vielmehr zwei Typen unterscheiden:

Bei Verbindungen, deren chirale Störung sich nahe am Benzolkern befindet, entsprechen die Vorzeichen denen der von Snetzke postulierten Sektorenregel ¹⁹⁾.

So liegt bei den (2S)- Verbindungen durch die Deformation des Grundgerüsts sowohl die C(1)- C(2)- Bindung, als auch die C(5) - C(6)- Bindung in negativen Sektoren.

Die gemessenen Vorzeichen der 1L_b - Bande sind durchweg negativ.

Bei Verbindung (S,S)- 24 liegt die Hydroxy-Gruppe ebenfalls in einem negativen Sektor, was mit dem empirisch ermittelten Vorzeichen übereinstimmt.

Bei dem Acetal (S)- 37, dessen starke Wechselwirkung des Substituenten mit dem π -System des arom. Ringes im erhöhten $\Delta\epsilon$ - Wert deutlich wird, entspricht das gemessene positive Vorzeichen dem positiven Sektor, in dem der Substituent an C(4) liegt.

Die Vorzeichen des Cotton-Effektes mit (2R)- und (4S)- Substituenten weisen dagegen ein davon abweichendes "komplizierteres" Verhalten auf und lassen sich nicht durchweg mit der Sektorregel vereinbaren.

Diesen Verbindungen ist gemeinsam, daß die chiralen Einflüsse weiter vom π -System entfernt sind.

Die einfache Beschreibung der Vorzeichen mit der 12-Sektorenregel des 1L_b - Übergangs ist hier offensichtlich nicht mehr möglich.

Abweichungen von der Sektorregel konnten auch Dickerson und Richardson aus Berechnungen der Rotationsstärke ¹⁸⁾ bei ähnlich gelagerten Fällen der Chiralität feststellen.

Eine Begründung für dieses Verhalten kann z.Z. noch nicht gegeben werden.

Bei der Analyse der Vorzeichen sollte unbedingt in Betracht gezogen werden, daß die Richtung des durch Substituenten induzierten el. Moments

μ_R einen großen Einfluß auf den Cotton-Effekt ausübt.

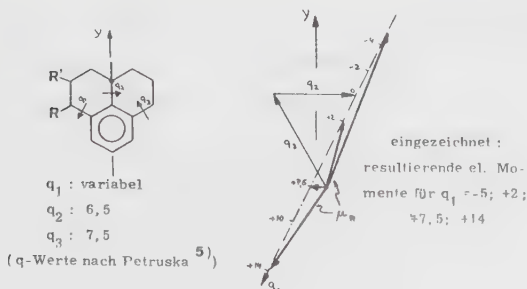
So kann es durch Einführung eines geeigneten Substituenten am Ring trotz Beibehaltung der chiralen Gegebenheiten im Molekül zur Vorzeichenumkehr kommen ⁷³⁾.

Dieser resultierende Vektor μ_R liegt in der Ebene des Benzolrings. Die Lage innerhalb dieser Ebene wird durch die Größe der Einzelvektoren (spektr. Momente) bestimmt.

Besitzen z.B. beim vorliegenden Hexahydrophenalen- System die beiden äußeren Substituenten spektr. Momente gleicher Größe, und weicht die des mittleren Substituenten (hier immer ein quaternäres Kohlenstoffatom) davon ab, so entspricht die Richtung des resultierenden Gesamtvektors μ_R der bei monosubstituierten Derivaten (1L_b : senkrecht zur z-Achse in der Ringebene).

Bei anderen Konstellationen der Einzelvektoren der spektroskopischen Momente ergibt sich ein Gesamtvektor, der innerhalb der Ringebene verschiedene Lagen annehmen kann.

Für Hexahydrophenalenverbindungen des in dieser Arbeit synthetisierten Typs ergibt sich bei Variation der q-Werte eines Substituenten für den Vektor μ_R folgendes Bild für den 1L_b - Übergang (q-Werte nach Petruska ⁵⁾).



In einfacher Weise läßt sich die daraus folgende Änderung der Rotationsstärke mit der Drehung des Vektors μ_R jedoch nicht verknüpfen, da das zugehörige magn. Moment durch die achiralen Substituenten ebenfalls beeinflußt wird.

Die Konsequenzen für das Vorzeichen müssen in weiteren Arbeiten noch untersucht werden.

4.3.3. Der CD des Bereichs von 210 - 230 nm

Wegen der Nähe der 1L_a - und 1B - Übergänge kommt es zu einer großen Überlappung beider Absorptionsbanden im UV und zu einer Verwischung der Feinstrukturen.

Außerdem ist der geringe energetische Abstand beider Bandenlagen dafür verantwortlich, daß 1L_a im Vergleich zu 1L_b eine um ein Vielfaches größere Intensität besitzt.

Aus diesen Gründen ist eine genaue Analyse dieser Bande im UV sehr schwierig.

Die Lage der Bande kann oft nur durch die Angabe des Wendepunktes der auftretenden Absorptionsschulter angegeben werden.

Bei 1,2,3- Trialkylsubstituierten Verbindungen liegt dieser bei ca. 213 - 215 nm.

Für 1,2,3- Trimethylbenzol wurde $\lambda = 214 \text{ nm}$ ($\epsilon = 10\,000$) gemessen ⁷⁴⁾,
für 1,3 - Dimethyl-2- (2-methyl)- butyl-benzol $\lambda_{\text{max}} = 213 \text{ nm}$ ($\epsilon = 10000$) ⁷⁵⁾
für die 1L_a - Bande angegeben.

Bei der Interpretation des CD ergibt sich ein anderes Bild : Neben der Möglichkeit, daß 1B und 1L_a - Banden ein verschiedenes Vorzeichen besitzen, ist die Breite der 1B - Absorption in allgemeinen im CD geringer als im UV, was zu einer größeren Separation beider Banden führt.

Allerdings muß im CD berücksichtigt werden, daß im Wellenlängenbereich von 210 - 220 nm bei Estern und Carbonsäuren der $n \rightarrow \pi^*$ - Übergang ⁷⁶⁾ liegt, sich also zwei Effekte überdecken.

Während im UV dies keine Rolle spielt, da ϵ kleiner als 100 ist ⁷⁶⁾ und deshalb nicht ins Gewicht fällt, kann der magn. erlaubte Übergang im CD in etwa der gleichen Größenordnung auftreten, wie der 1L_a - Übergang.

Es werden deshalb nur Verbindungen besprochen, die keinen Ester- oder Säurechromophor besitzen.

Zusätzlich zum 1L_a - Übergang wird in diesem Wellenlängenbereich ein " E_{1g} "- Übergang ⁴⁾ diskutiert, der im UV wegen seines verbotenen elektr. Übergangsmoments nicht zu sehen ist, im CD aber bei manchen Verbindungen gefunden wird.

Bei der Verbindung (S,S)- 24 und deren deuteriertem Derivat (S,S)- 24 - 1-D liegt bei 226 nm ein relativ großer Cotton- Effekt von $\Delta\epsilon = + 2,2$.

Ob es sich um einen elektr. oder magn. erlaubten Übergang handelt, kann normalerweise durch die Ermittlung des sog. g-Wertes ⁷⁷⁾ überprüft werden.

Dieser ergibt sich für eine bestimmte Wellenlänge zu :

$$g = \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon}$$

Ist der Übergang el. erlaubt und magn. verboten, bewegt sich g in der Größenordnung von ca. 10^{-4} , ist er magn. erlaubt und el. verboten, beträgt er ca. $10^{-2} - 10^{-1}$ ⁷⁸⁾.

Der g-Wert bei $\lambda = 226$ nm beträgt für die obige Verbindung ca. $5 \cdot 10^{-4}$, liegt also im Bereich von el. erlaubten und magn. verbotenen Übergängen. Ob der 1L_a - Übergang als einziger zu dieser CD- Absorption beiträgt, ist aber nicht gesichert, da das Maximum des Cotton-Effektes mit dem Absorptionsbeginn der 1L_a - Bande im UV zusammenfällt.

Sollte es sich um den von Schnepf ⁴⁾ postulierten magn. erlaubten " E_{1g} " - Übergang (Benzolnomenklatur) handeln, würde durch die Überlagerung ein zu großes ϵ in die Gleichung für g eingesetzt, sodaß der g-Wert zu klein erscheint.

Bei Verbindung (S,S)- 29 sind in diesem Wellenlängenbereich im CD zwei Banden mit etwa gleicher Intensität vorhanden.

Die eine liegt bei 228,5 nm mit $\Delta\epsilon = -0,73$, die andere bei 218,4 und 214 nm mit $\Delta\epsilon = -0,51$ und $-0,67$.

Die beiden Maxima der zweiten Bande liegen 960 cm^{-1} auseinander und könnten der Feinstruktur des 1L_a - Übergangs zugehören. Der g-Wert beträgt für die längerwellige Bande $\text{ca. } 6 \cdot 10^{-4}$, für die kürzerwellige $\text{ca. } 0,8 \cdot 10^{-4}$.

Aus den gleichen Gründen wie bei Verbindung (S,S)- 24 ist der geringe g-Wert der ersten Bande kein sicheres Indiz für die Abwesenheit eines magn. erlaubten Übergangs.

Die völlig separat liegende CD-Bande spricht für einen solchen zusätzlichen Übergang.

Die Spektren von (S,S)- 33 und (S,S)- 35 (mit CH_2OH und CH_3 -Gruppe in 2S-Stellung) gleichen sich.

Einer kleinen negativen Vorbande von $\text{ca. } \Delta\epsilon = -0,1$ bei 229 nm folgt bei 222 nm ein positiver CD von $\text{ca. } +0,6$.

Vergleicht man die Wellenlängen mit der des " E_{1g} " - Übergangs von (S,S)- 29, liegt der Schluß nahe, daß diese Vorbande ebenfalls diesem magn. erlaubten Übergang zugeordnet werden kann.

Das Acetal (S)- 28, das ebenfalls in diese Substitutionsreihe gehört, zeigt bei 230 nm mit $\Delta\epsilon = -0,14$ einen Ansatz zu einer negativen Bande. Durch einen sehr großen CD der 1L_a - Bande, die bei 223 nm ihr erstes Maximum mit $\Delta\epsilon = +1,7$ besitzt, wird diese jedoch überlagert.

Das hier erhöhte $\Delta\epsilon$ für 1L_a kann durch eine stärkere Wechselwirkung zwischen der Acetalgruppe und den π -Orbitalen des Benzolrings erklärt werden.

Im CD-Spektrum der Verbindung (R,S)- 29, die in der 1L_b -Bande einen sehr kleinen Cotton-Effekt aufweist, ist im Bereich des Wendepunktes der UV-Kurve ($\lambda = 217$ nm), der etwa dem Maximum der 1L_a -Bande entspricht, kein wesentlicher Effekt zu sehen.

Statt dessen liegt bei 225 nm mit $\Delta\epsilon = -0,47$ eine verhältnismäßig schmale Absorptionsbande.

Der g-Wert bei dieser Wellenlänge beträgt $1 \cdot 10^{-4}$.

Bei Verbindung (R,S)- 33 ist demgegenüber zwischen 220 - 230 nm kein deutlicher Effekt zu erkennen. Bei 218 nm liegt das erste Maximum für 1L_a im CD nahe beim Wendepunkt der Absorption im UV.

Der g-Wert beträgt hierfür ca. $0,4 \cdot 10^{-4}$.

Während der Alkohol (S,S)- 38 bei $\lambda = 225,6$ nm eine negative Bande aufweist, die die stärkste in diesem Bereich ist, hat (S)- 37 im CD das größte Maximum beim "normalen" 1L_a -Bandenwert von 215 nm mit $\Delta\epsilon = +0,8$ und einen g-Wert von $1 \cdot 10^{-4}$.

Aus den vorliegenden Absorptionsbanden des CD im Bereich von 210 - 230 nm kann man schließen, daß es gute Gründe für einen zusätzlichen Übergang zwischen 220 - 230 nm, abgesehen vom 1L_a -Übergang, gibt.

Eine der Hauptschwierigkeiten bei der Beurteilung dieser Übergänge liegt in der Anwesenheit des 1B -Übergangs, wodurch das UV-Spektrum nur ungenau zur Analyse herangezogen werden kann.

Die g-Werte sind in diesem Fall wegen der Bandenüberlappung nicht aussagekräftig.

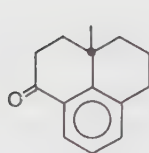
Sieht man sich die Vorzeichen der 1L_a - Cotton- Effekte an, erkennt man keinen Zusammenhang mit dem Vorzeichen des CD bei 1L_b .

Theoretisch wird dieses Verhalten dadurch bestätigt, daß die erlaubten Momente der 1L_b - und 1L_a - Symmetrie ein verschiedenes Bild aufweisen, also die beitragenden Komponenten zur Oszillationsstärke verschieden sind (siehe Kap. 2.2.3.).

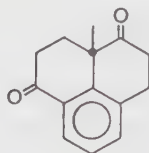
4.4. CD von Zwischenprodukten

4.4.1. CD von Hexahydrophenalenketonen

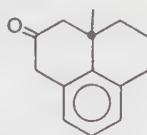
Während der Synthese der verschiedenen Hexahydrophenalenderivate wurden sieben Hexahydrophenalenketone synthetisiert und davon CD-Spektren aufgenommen.



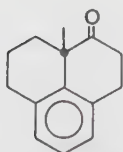
(S)-3



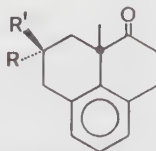
(S)-21



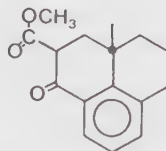
(S)-27



(S)-36



$R = \text{COOCH}_3$ (S, S)-45
 $R' = \text{H}$



(S)-30

$R = \text{H}$
 $R' = \text{COOCH}_3$ (R, S)-45

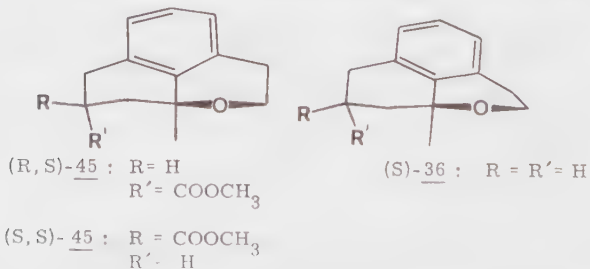
Der Cotton-Effekt des magn. erlaubten $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von (S)- 3 bei 335,6 nm (Hauptmaximum) ist mit $\Delta\epsilon = +4,7$ für diesen Chromophor erstaunlich hoch. Dieser hohe Wert ist durch eine Verdrillung des Carbonyl- π -Systems gegenüber dem Benzol- π -System zu erklären, da dadurch ein inhärent chiraler Chromophor entsteht.

Das durch Konformationsbetrachtungen am Modell nach der Regel für Aryl-Ketone ⁷⁹⁾ abgeleitete positive Vorzeichen wird von der CD-Messung von (S)- 3 bestätigt.

Die vier weiteren zu beobachtenden Cotton-Effekte weisen alle ein negatives Vorzeichen auf.

Bei Keton (S)- 36 liegt ein β,δ -ungesättigtes Keton vor, dessen konformative Beweglichkeit sich nicht stark auf die relative Lage von Benzolring und Carbonylgruppe auswirkt. Das beobachtete positive Vorzeichen stimmt mit der Regel für die R-Bande ($n \rightarrow \pi^*$ -Übergang) für solche Verbindungen überein.

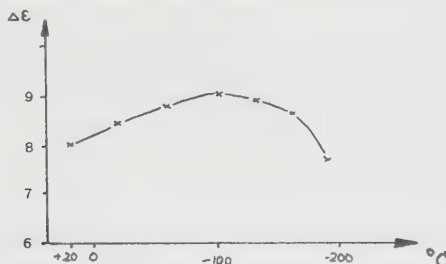
Bild 11 : Zwei der extremen Konformationen der Verbindungen 45 u. 36:



Die bei (R,S)- 45 und (S,S)- 45 zusätzlich vorhandenen Substituenten wirken sich nicht wesentlich auf die Größe des Cottoneffektes der R-Bande aus und besitzen bei ca. 295 nm einen $\Delta\epsilon$ -Wert von + 6.

Tiefemperatur-CD-Aufnahmen von (S,S)- 45 in EPA (Ether/Isopentan/Alkohol) zeigen erst mit sinkender Temperatur eine Zunahme der Größe der R-Bande. Die Intensität erreicht bei -100°C ihren größten Wert und sinkt danach wieder ab.

Bild 12 : Cotton- Effekt der R-Bande von (S,S)-45 :



In MI- 13 ist bereits bei -100°C eine deutliche Verringerung der Größe der R-Bande zu bemerken.

Ein Ausfrieren der Substanz bei diesen Temperaturen ist nicht wahrscheinlich, da sich die Größe des Cottoneffektes bei ca. 228 nm nicht parallel zur Größe der R-Bande ändert.

Die Feinstruktur des $n \rightarrow \pi^*$ - Übergangs wird mit sinkender Temperatur zunehmend deutlicher und besitzt eine Progression von ca. 1000 cm^{-1} .

Die komplexe Temperaturabhängigkeit kann durch verschiedene Einflüsse wie z.B. Solvation und Konformationsgleichgewicht erklärt werden ⁸⁰⁾.

Das Diketon (S)- 21 weist innerhalb seiner zwei $n \rightarrow \pi^*$ -Banden positive Vorzeichen auf, die sich im Vorzeichen und in der Bandenlage mit dem CD-Effekt der Ketone (S)- 3 und (S)- 36 korrelieren lassen. Die Intensitätsabnahme des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs der Ketogruppe an C-1 läßt auf eine weniger verdrehte Anordnung zwischen der Carbonylgruppe und dem Benzolring schließen.

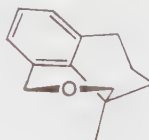
Im Vergleich mit den Cottoneneffekten von (S)- 3 kehren sich die Vorzeichen der L_a - Bande ($\lambda_{\max} = 251 \text{ nm}$) und der kürzerwelligen in diesem Fall nicht mehr entarteten elektr. erlaubten B-Bande ($\lambda_{\max} = 202,6 \text{ nm}$) um, während die Vorzeichen der L_b - Bande und der längerwelligen B-Bande ($\lambda_{\max} = 219 \text{ nm}$) gleich sind.

Das konformativ bewegliche Keton (S)- 27, dessen verschiedene Konformationen sich energetisch nicht stark unterscheiden, erfüllt die Regel für $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge bei β, δ -ungesättigten Ketone nur, wenn es in der "Halbbootform" vorliegt.

Bild 13 : Zwei der möglichen Konformationen, die (S)-27 annehmen kann.



"Halbsessel-Form"



"Halbboot-Form"

Bei Verbindung 30 liegt das Gleichgewicht völlig auf der Seite der enolisierten Form (keine $C=O$ -Valenzschwingung für gesättigte Ester im IR-Spektrum). Sie weist bei 317 nm einen starken positiven CD-Effekt auf. Im UV-Spektrum ist bei dieser Wellenlänge ebenfalls eine starke Absorptionsbande zu sehen.

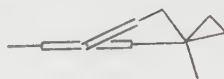
4.4.2. "Styrol" - Derivate

Die olefinische Phenalen-Verbindung (S)- 25 -1-D besitzt im CD-Spektrum bei 263 nm einen starken positiven Cottoneneffekt. Das zugehörige Maximum im UV-Spektrum liegt bei 264 nm ($\epsilon = 8400$) und kann der K-Bande der "Styrol"-Verbindung zugerechnet werden ⁸¹⁾.

Nach einer Regel von Crabbé ⁸²⁾ führt ein positiver Torsionswinkel ω bei der K-Bande zu einem negativen CD-Effekt.



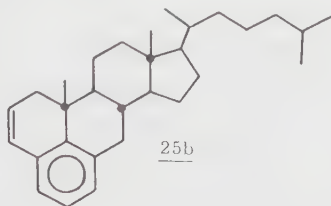
Bild 14 : Crabbé; posit. ω
→ negat. CD



Stereoprojektion von (S)-25

Da sich aus Modellbetrachtungen an (S)- 25 -1-D ein positiver Torsionswinkel ableitet, der CD der K-Bande aber positiv ist, gilt hier diese Regel nicht.

Um die Konformation zu stabilisieren, wurde das analoge Steroid-Derivat 25 b synthetisiert (aus Cholest-4-en-3-on analog zu Reaktionsweg 2 ⁸³⁾).

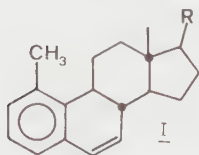


Auch bei dieser Verbindung ist der Cottoneneffekt der K-Bande bei 267 nm positiv, wenn auch etwas kleiner als bei (S)- 25 -1-D.

Eine mögliche Erklärung wäre, daß die Substitution des Benzolringes auf das Vorzeichen einen Einfluß besitzt, wie einige Autoren ¹⁹⁾ vermuten.

Gegen diese Erklärung spricht die Tatsache, daß bei der Steroid-Verbindung des Typs I die Regel für die K-Bande bestätigt werden konnte.

Bild 15 : Verbindung I : posit. ω , gemessen: negat. CD



Eine andere Möglichkeit der Deutung liegt darin, daß die axial zum π -System in homoallylischer Stellung zur Olefinbindung angeordnete Methylgruppe einen das Vorzeichen bestimmenden Beitrag zum Gesamteffekt leistet.

4.5. Folgerungen zur Beschreibung des Cotton- Effektes von Benzol- Derivaten

Das aus der Gruppentheorie ableitbare Verbot für die Rotationsstärke der zwei langwelligen $\pi \rightarrow \pi^*$ - Übergänge des Benzol- Chromophors erfordert für das Auftreten eines Cotton- Effekts chirale Störungen.

Diese beruhen, wie in Kap. 4.3.1. besprochen, auf einem induktiven Anteil, hervorgerufen durch σ - π - Wechselwirkung, und auf einem "vibronischen" Anteil.

Bei der Betrachtung der 1L_b - Banden der zahlreichen vermessenen Benzol-Derivate mit eingeschränkter konformativer Beweglichkeit fällt auf, daß es nur sehr wenige Beispiele gibt ⁸⁴⁾, bei denen das Vorzeichen innerhalb der 1L_b - Bande alterniert (ausgenommen bei solchen mit einer Exiton-Aufspaltung).

Diese Tatsache zu erklären, gibt es zwei prinzipiell verschiedene Möglichkeiten:

a) Der Beitrag des I_v - Anteils zur Rotationsstärke kann gering sein! Dies scheint vor allem auf Verbindungen mit relativ großer Rotationsstärke des 1L_b - Übergangs, wie z.B. auf viele monosubstituierte Benzol- Derivate oder Tetraline (siehe z.B. Spektr. von (R)- 6, (S. 80') zuzutreffen.

Die Feinstruktur weist hier oft die "ideale" Form der substitutions-erlaubten Hauptserie des I_q - Anteils auf.

Auch bei Hexahydrophenalen- Verbindungen bestimmt diese Serie noch das Bild der 1L_b - Bande, wenngleich hier die Feinstruktur oft stark "verwischt" ist.

Es kommt allerdings auch bei diesen Derivaten nicht zu einem alternierenden Vorzeichen.

Die bisignaten 1L_b - Banden müßte man bei einem Teil der Verbindungen erwarten, falls die Anteile I_q und I_v die gleiche Größenordnung hätten und die Vorzeichen der zwei Anteile voneinander unabhängig wären.

Ein Grund für die untergeordnete Rolle, die der Anteil I_v im CD spielt, kann in der Möglichkeit eine Kompensation der verschiedenen durch Vibration induzierten Beiträge zur Rotationsstärke liegen.

Besitzen so die Beiträge zum CD- Effekt, die durch die a_1 -Schwingung (in Benzol entartet: e_{2g}) verschiedene Vorzeichen, kommt es vor allem im langwelligen Bereich der 1L_b - Bande zu einer Dominanz des substitutionserlaubten Anteils I_q .

b) Eine zweite Möglichkeit ergibt sich daraus, daß die Vorzeichen der Cotton- Effekte der beiden Hauptserien der I_q - und I_v - Anteile voneinander abhängig sein können.

So wird durch eine b_2 - oder a_1 - artige Normalschwingung des arom. Ringes die Symmetrie des Moleküls nicht geändert, und es lägen somit für die chirale Störung ähnliche symmetrische Bedingungen vor, wie für den substitutionserlaubten Anteil, was sich dann im gleichen Vorzeichen des Cotton- Effektes widerspiegeln kann.

Aus den vorliegenden CD- Spektren kann meiner Meinung nach geschlossen werden, daß nahezu in allen Fällen der durch Substituenten induzierte Anteil I_q den überwiegenden Beitrag zur Gesamtrrotationsstärke des 1L_b - Übergangs liefert.

Bei Verbindungen mit alternierenden Vorzeichen im CD dieser Bande sollten vor allem konformative Änderungen des Moleküls als Ursache in Betracht gezogen werden.

5. Zusammenfassung

Mittels zweier verschiedener Synthesewege wurde eine Reihe von unterschiedlich substituierten optisch aktiven Hexahydrophenalen- Verbindungen hergestellt.

Ausgehend von der bekannten Konfiguration einer Vorstufe, konnten durch Verknüpfung beider Synthesewege die Konfigurationen aller synthetisierten Derivate festgestellt werden.

Bei einem Vergleich von CD- und UV- Spektren wurden stark abweichende Bandenlagen innerhalb der 1L_b - Feinstrukturbanden festgestellt.

Durch den ebenfalls im CD- Spektrum dominierenden 0-0- Übergang kann man schließen, daß el. Momente am Cotton- Effekt beteiligt sind, die nicht mit denen, die den größten Beitrag zum UV- Spektrum liefern, identisch sind.

Der vibrationsinduzierte Beitrag I_v scheint - anders als im UV - im CD der 1L_b - Bande keine das Vorzeichen bestimmende Rolle zu spielen.

Die Vorzeichen und Intensitäten sind im hohen Maße von der Konformation der Substituenten in der nächsten Umgebung des Benzolchromophors abhängig.

Kleine Änderungen im Konformationsgleichgewicht können infolge Konkurrenz der verschiedenen Einflüsse der 2. und 3. Sphäre zu Änderungen im Vorzeichen der 1L_b - Bande führen.

Eine genaue Analyse der 1L_a - Bande ist wegen der weniger ausgeprägten Feinstruktur, der Nähe der 1B - Bande und der Banden anderer Chromophore im Molekül (z.B. Ester-Chromophor) schwierig.

Es existiert kein einfacher Zusammenhang der Vorzeichen von 1L_a - und 1L_b - Banden.

Die Existenz des von Schnepf ⁴⁾ diskutierten - zusätzlich zu den schon bekannten Übergängen - elektr. verbotenen, magnetisch erlaubten Übergangs im Bereich von 220 - 230 nm konnte bei einigen Derivaten bestätigt werden.

Bei den verschiedenen synthetisierten Ketonen konnten die diesbezüglich existierenden Regeln bestätigt werden, wohingegen bei den zwei hier synthetisierten "Styrol" - Produkten die Effekte der K-Bande der Regel von Crabbé widersprechen.

G. Experimenteller Teil

Allgemeines

Zur Aufnahme der ^1H -NMR- Spektren wurden die Geräte T60 und A60D der Fa. Varian benutzt. Die Messungen erfolgten im jeweils angegebenen Lösungsmittel mit TMS als innerer Standard; die angegebenen Werte in ppm beziehen sich auf die δ - Skala.

Die Infrarot- Spektren wurden im angegebenen Lösungsmittel mit einem IR- Spektrometer der Fa. Shimadzu aufgenommen.

Die Erstellung der Massenspektren erfolgte mit einem Gerät des Typs MAT CH5 der Fa. Varian bei 70 eV. Die spez. Drehwerte wurden mit einem Polarimeter 141 der Fa. Perkin Elmer gemessen. Die Konzentration besitzt in diesem Fall die Dimension g/100 ml.

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Heizblockmikroskop bestimmt und sind unkorrigiert.

Zur Dünnschichtchromatographie wurden DC-Aluminiumfolien, beschichtet mit Kieselgel 60 F₂₅₄ der Fa. Merck benutzt. Als Ansprüh-Reagenz wurde eine wässrige Lösung von Cer (IV)-Sulfat, Molybdätophosphorsäure und Chromschwefelsäure verwendet.

Die säulenchromatographischen Trennungen erfolgten entweder mit Säulen variabler Größe (je nach Trennungsproblem), gefüllt mit Kieselgel (0,05 - 0,1 mm) der Fa. Herrmann in Köln bzw. mit Aluminiumoxid basisch III der Fa. Merck oder durch Mitteldruckchromatographie unter Verwendung von Merck-Fertigsäulen Typ B (Kieselgel: 0,063 - 0,1 mm). Für die analytische Gaschromatographie wurde ein GCV-Chromatograph der Fa. Pye Unicam benutzt.

Die 2 m - Glassäulen waren wahlweise mit Silikonkautschuk SE-30 (10%) auf Chromosorb W oder OV-17 gefüllt. Die Elementaranalysen wurden vom Laboratorium der Fa. J. Peetz in Kronach ausgeführt.

Darstellung des Lactons von 4-Hydroxy-4-methyl-7-phenyl-heptansäure ²)

Zu 6 g (0,22 mol) Magnesiumspänen werden 44,2 g (0,22 mol) 3-Phenylpropylbromid, gelöst in 160 ml abs. Ether, so zugegeben, daß die Lösung leicht siedet.

Nach 2 h Sieden unter Rückfluß wird die Reaktionsmischung abgekühlt, unter Stickstoff in einen Tropftrichter überführt und langsam zu einer Lösung von 40 g (0,3 mol) Lävulinsäuremethylester in 200 ml abs. Ether getropft. Anschließend wird 3 h unter Rückfluß gekocht, dann eine Ammoniumchloridlösung und verd. HCl zugegeben.

Nach Zugabe von weiterem Ether wird die org. Phase abgetrennt, die Wasserphase mehrmals mit Ether gewaschen und die kombinierten org. Phasen am Rotationsverdampfer eingeengt. Der Rückstand wird mit 300 ml 10%iger Natronlauge versetzt und 1 h unter Rückfluß gekocht.

Der überschüssige Lävulinsäuremethylester und das Methanol werden abdestilliert und die zurückbleibende wässrige Lösung bei 0°C vorsichtig mit 30%iger H₂SO₄ neutralisiert.

Nach der Extraktion mit Ether wird dieser größtenteils entfernt, die Lösung mit 30%iger H₂SO₄ versetzt und über Nacht bei RT gerührt.

Nach üblicher Aufarbeitung beträgt die Ausbeute des Rohproduktes 29,4 g (60,7 % d.Th.).

NMR (CCl ₄) :	1,23 ppm	s	Methylprotonen
	1,45 - 1,7	ppm	m Methylprotonen an C-5 und C-6
	1,87 ppm	d	Protonen an C-3
	2,27 ppm	d	Protonen an C-2
	2,4 - 2,70	ppm	m Protonen an C-7
	7,1	ppm	arom. Protonen

Darstellung von (3aRS)- 2,3,3a,4,5,6- Hexahydro-3a-methyl-1H -
phenalen-1 on 3 ²⁸⁾

456 g P_2O_5 werden mit 480 g 85%iger Phosphorsäure versetzt und erst bei 60°C, dann bei 90°C 2 h gerührt.

Danach wird 29,4 g Lacton 2 in einer Portion zugegeben und die Reaktionsmischung unter Rühren für 5 min bei 100°C, dann 15 min bei 125°C gehalten.

Nach dem Abkühlen gießt man auf Eis und arbeitet in üblicher Weise auf. Das anfallende bräunliche Öl kann durch Aufkochen einer etherischen Lösung mit Aktivkohle gereinigt werden.

Die Ausbeute an Keton 3 beträgt 24,6 g (91 % d. Th.).

mp : 60 - 61°C

NMR (CCl_4) :

1,16	ppm	s	Methylprot. an C-3a
1,5 - 2,0	ppm	m	Methylenpr. an C-3, C-4 und C-5
2,4 - 3,0	ppm	m	Methylenpr. an C-2 und C-6
6,9 - 7,2	ppm	m	arom. Protonen an C-7 und C-8
7,45 - 7,8	ppm	m	arom. Proton an C-9

JR (CCl_4) :

1685	cm^{-1}	C=O-Valenzschw. (Arylketon)
1590	cm^{-1}	C-C-Streckschwingung des arom. Ringes

MS :

200	M^+ -Peak
185	Basispeak

Darstellung von (3aS)-2,3,3a,4,5,6-Hexahydro-3a-methyl-1H-
-phenalen-1-on (S)-3

2,9 g (S)-12 werden in einem Polyethylen-Behälter mit 30 ml wasserfreier Fluorwasserstoffsäure versetzt. Anschließend rührt man die Reaktionsmischung 15 h bei RT, wobei der größte Teil der HF verdampft. Der Rückstand wird danach vorsichtig mit ges. Natriumcarbonatlösung neutralisiert, mit Ether extrahiert und in üblicher Weise aufgearbeitet. Die Rohausbeute beträgt 2,2 g.

Durch säulenchromatographische Reinigung erhält man daraus 2,0 g reines (S)-3 (74 % d. Th.).

$[\alpha]_D = +35,1$ ($c = 0,75$ g/ml, Ethanol)

NMR (CCl_4) : 1,17 ppm s Methylgruppe an 3a
 6,8 - 7,2 ppm m arom. Protonen an C-7 u. C-8
 7,45 - 7,8 ppm m arom. Protonen an C-9

IR (CCl_4) : 1688 cm^{-1} C=O- Valenzschwingung

MS : 200 M^+ - Peak
 185 M^+ - 15 Basispeak

Darstellung von (1RS)- 1,2,3,4- Tetrahydro- 1- naphthalincarbonsäure 5³¹⁾

100 g (0,58 mol) 1- Naphthalincarbonsäure werden in 2 l abs. Ethanol gelöst und portionsweise mit 180 g Natrium versetzt, sodaß die Reaktionslösung leicht siedet.

Nach Auflösung des Natriums wird unter Kühlung vorsichtig Wasser, dann bis zur sauren Reaktion 30 %ige H_2SO_4 zugegeben. Das auskristallisierte Natriumsulfathydrat wird abfiltriert und mehrmals mit kaltem abs. Ethanol gewaschen. Die ethanolische Lösung wird am Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand mit Methylenchlorid aufgenommen.

Nach üblicher Aufarbeitung ergibt sich eine Rohproduktausbeute von 102 g an leicht gelblichen Kristallen.

Nach Kristallisation aus Petrolether/ Essigester erhält man 65 g an weißer kristalliner Säure 5.

Aus der Mutterlauge kann weiteres Produkt gewonnen werden.

mp: 79 - 80°C (Lit.:³¹⁾ 80°C)

NMR ($CDCl_3$)	: 1,5 - 2,5	ppm	m	Methylenprotonen an C-2 und C-3
	2,6 - 2,9	ppm	m	benzyliche Methylenprotonen an C-4
	2,6 - 3,9	ppm	m	Proton an C-1
	6,9 - 7,2	ppm	m	arom. Protonen
	10,9	ppm	s	Säureproton

IR ($CHCl_3$)	: 1700 cm^{-1}	C=O - Valenzschwingung
	2500 - 3300 cm^{-1}	O-H- Valenzschwingung

Darstellung von (1RS)- 1,2,3,4- Tetrahydro- 1- methyl- naphthalin-
carbonsäure 6

Zu einer Lösung von 21,5 ml (0,15 mol) Diisopropylamin in 200 ml abs. THF werden erst 7,3 g (0,15 mol) einer 50 %igen Natriumhydrid-Dispersion in Paraffin und dann langsam eine Lösung von 26,4 g (0,15 mol) 5 in 100 ml abs. THF zugegeben.

Danach werden bei - 10°C unter Argon 96 ml (0,15 mol) einer 15 %igen Lösung von n-Butyllithium zugetropft, dann die Temperatur 15 min bei 20°C und 30 min bei 40°C gehalten.

Anschließend läßt man bei 0°C 9,4 ml (0,15 mol) Methyljodid in 50 ml abs. Ether zutropfen.

Nach 30 min Rühren bei RT und 1 h bei 35°C erfolgt durch Wasserzugabe die Hydrolyse.

Die basische Lösung wird mit Methylenchlorid gewaschen und dann die wasserige Phase mit 30 %iger H₂SO₄ angesäuert.

Nach Extraktion des gelblichen Niederschlags mit Methylenchlorid arbeitet man die org. Phase in üblicher Weise auf.

Die Ausbeute an weißer kristalliner Säure 6 beträgt 22,6 g (93 % d. Th.).

Das Rohprodukt kann aus Petrolether / Essigester umkristallisiert werden.

mp : 117 -118°C (Lit.⁸⁵); 118- 119 °C)

NMR (CDCl₃) : 1,5 ppm s Methylprotonen
 2,6 - 2,9 ppm m benz. Methylenprotonen
 6,8 - 7,2 ppm m arom. Protonen
 12,1 ppm s Säureproton

Racematspaltung von (1RS)- 1,2,3,4- Tetrahydro- 1- methyl- naphthalin-
carbonsäure 6

50,8 g (0,267 mol) 6 und 78,7 g Cinchonidin werden in 600 ml Ethanol gelöst und bei Siedehitze mit 500 ml Wasser versetzt. Nach dem Absaugen der bei RT nach 20 h entstandenen weißen Kristalle wird noch dreimal mit dem Gewicht des ausgefallenen Salzes entsprechend verminderter Lösungsmittelmenge kristallisiert, wobei auch der Wasseranteil des Lösungsmittels gesenkt wird.

Anschließend wird das Ethanol an Rotationsverdampfer abgezogen, der wässrige Rückstand angesäuert und die freie Säure mit Ether extrahiert.

Nach mehrmaligem Waschen mit verd. HCl wird die etherische Phase zur Reinigung der Säure mit verd. Natronlauge versetzt, die wässrige Lösung mit Ether gewaschen und dann wieder angesäuert.

Nach dem Aufnehmen der ausgefallenen Kristalle mit Ether arbeitet man die Lösung wie üblich auf und trocknet die kristalline Säure im Exikator bei Wasserstrahlvakuum.

Danach ergibt sich für die Säure ein $[\alpha]_D$ - Wert, der sich durch weitere Umkristallisationen des Cinchonidinsalzes innerhalb des Fehlerbereiches nicht mehr ändert.

Die Ausbeute an (+)- 6 beträgt 11,5 g.

Aus den Mutterlaugen der Kristallisation kann durch fraktionierte Kristallisation weitere (+)- Säure gewonnen werden.

Die Säure (+)-6 besitzt die absolute Konfiguration R.

$$[\alpha]_D = + 45,6$$

$$\text{mp} : 93 - 94^{\circ}\text{C}$$

Darstellung des Amids aus Säure (R)-6 und L(-)- Phenylethylamin 7a

570 mg (3 mmol) (R)-6 werden in trockenem Benzol gelöst und unter Eiskühlung langsam mit einer benzolischen Lösung von 381 mg (3 mmol) Oxalylchlorid versetzt.

Nach 12 h Rühren bei RT wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand wieder mit trockenem Benzol versetzt.

Zu dieser Lösung wird nun unter Eiskühlung eine benzolische Lösung von 365 mg L(-)- Phenylethylamin und 3 Tropfen Pyridin zugegeben und nochmals 12 h bei RT gerührt.

Danach wird die Lösung am Rotationsverdampfer eingeengt, mit Wasser versetzt und anschließend mit verd. HCl schwach angesäuert.

Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 0,8 g Rohprodukt und nach säulenchromatograph. Reinigung 0,5 g kristallines Amid 7a.

mp : 72 - 73°C

NMR (CDCl₃) :

1,27	ppm	d	³ J = 6,5 Hz; Methylgruppe des Amin-Teiles
1,5	ppm	s	Methylgruppe des Säure-Teiles
4,7 - 5,35	ppm	m	benzyl. Proton des Amins
5,5	ppm	d	Proton am Stickstoff
6,9 - 7,3	ppm		arom. Protonen

MS :

293	M ⁺ - Peak
145	Basispeak

Darstellung von (1R)- 1,2,3,4- Tetrahydro- 1- Hydroxymethyl- 1- methyl-
naphthalin (R)- 8

Zu einer Lösung von 1,2 g LiAlH_4 in 100 ml abs. Ether wird langsam eine Lösung von 5 g (R)- 6 in 100 ml abs. Ether zugetropft.

Nach 1 h Rühren bei RT wird mit ges. Ammoniumchloridlösung hydrolysiert, mit 10 %iger H_2SO_4 angesäuert und die org. Phase wie üblich aufgearbeitet. Die Ausbeute an farblosem viskosem (R)-8 beträgt 4,5 g (90 % d. Th.).

NMR (CDCl_3) :

1,22 ppm	s	Methylgruppe an C-1
1,5 ppm	s	O-H-Proton
1,3 - 2,2 ppm	m	Methylenprot. an C-2 u. C-4
2,6 - 2,9 ppm	m	benzyl. Methylenprot.
3,55 ppm		AB- System der Methylenprot. der Hydroxymethylgr. ($^2J = 11,4 \text{ Hz}$)
7,0 - 7,3 ppm	m	aromat. Protonen

Darstellung von (1R)- 1,2,3,4- Tetrahydro- 1- formyl- 1- methyl-
naphthalin (R)- 9

8,2 g (46,6 mmol) (R)- 8 werden in 100 ml abs. Methylenchlorid gelöst, unter Rühren in einer Portion mit 15,0 g (1,5 Equiv.) Pyridiniumchlorochromat, gelöst in 80 ml abs. Methylenchlorid, versetzt und 2 h bei RT gerührt.

Danach dekantiert man vom schwarzen Rückstand ab, extrahiert diesen 3 mal mit siedendem Ether und chromatographiert die vereinigten org. Lösungen mittels einer Kieselgel-Filtersäule.

Die Ausbeute an (R)- 9 beträgt 7 g (86 % d. Th.).

$$[\alpha]_D = + 38,75$$

$$[\alpha]_{436} = + 99,3$$

NMR (CCl_4) : 1,3 ppm s Methylgruppe an C-1
9,3 ppm s Aldehyd-Proton

IR (CCl_4) : 1725 cm^{-1} C=O - Valenzschwingung

Darstellung von (E)- [(1S)- 1,2,3,4- Tetrahydro- 1-methyl- naphth- 1-yl] -
- acrylsäure-t-butylester (S)- 10

Zu 15 ml 15 %iger n-Butyllithium-Lösung in Hexan und 100 ml abs. THF werden bei -78°C unter Argon langsam 3,2 ml Diisopropylamin zugegeben und 15 min gerührt.

Danach erfolgt Zutropfen einer Lösung von 4,9 ml t- Butyl- trimethylsilylacetat in 50 ml abs. THF und 30 min Rühren, dann langsame Zugabe einer Lösung von 4 g (R)-9 in 50 ml abs. THF und Erwärmung auf RT.

Nach Hydrolyse mit Wasser und üblicher Aufarbeitung ergibt sich 5,7 g Rohprodukt, das zu etwa 80 % aus (S)-10 besteht.

Durch Säulenchromatographie (PE/LE) läßt sich reines (S)-10 gewinnen.

NMR (CDCl_3) : 1,4 ppm s Methylgruppe am Naphthalinsystem
1,43 ppm s Methylgruppen der t-bu- Gruppe
5,37 ppm d Olefinproton geminal zur Estergruppe
($^3J = 16 \text{ Hz}$)

6,87 ppm	d	Olefinproton cis-ständig zur Estergruppe ($^3J = 16$ Hz)
7,01 ppm	m	arom. Protonen

IR (CCl ₄) :	1715 cm ⁻¹	C=O- Valenzschwingung
	1160 cm ⁻¹	C-O- Valenzschwingung

MS	:	272	M ⁺ - Peak (sehr klein)
		216	M ⁺ -C ₄ H ₈ , Basispeak

Darstellung von 3- [(1S)- 1,2,3,4,- Tetrahydro- 1- methyl- naphth-
-1-yl] - propionsäure-t-butylester (S)- 11

5 g (18,38 mmol) (S)-10 werden in 95 %igem Ethanol gelöst, mit 10 Tropfen 70 %iger Perchlorsäure und Palladium auf Aktivkohle versetzt und 15 h mit Wasserstoff hydriert.

Nach Filtration des Katalysators wird etwas Wasser zugesetzt und das Ethanol am Rotationsverdampfer entfernt.

Der Rückstand wird mit Ether aufgenommen, 2 mal mit Kochsalzlösung neutral gewaschen, die org. Phase mit Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit.

Nach chromatographischer Reinigung ergeben sich 4,7 g (95 % d. Th.) an (S)-11 (farbloses zähes Öl).

$[\alpha]_D = + 8,02$ (c = 1, Ethanol)

NMR (CCl_4) : 1,23 ppm s Methylgr. am Naphthalinsystem
 1,36 ppm s Methylgr. der t-butyl.Gruppe
 6,7 - 7,2 ppm m arom. Protonen

MS : 274 M^{++} - Peak
 218 M^{++} - C_4H_8
 145 Basispeak

Darstellung von 3- [(1S)- 1,2,3,4,- Tetrahydro-1-methyl-naphth-1-yl] -
-propionsäure (S)-12

4,5 g (S)-11 werden mit 30 ml 30 %iger H_2SO_4 und 5 ml Ether versetzt.
 Nach 15 h Rühren bei RT wird mit Natronlauge basisch gemacht, die wäss-
 rige Phase zweimal mit Ether gewaschen, dann wieder mit verd. HCl ange-
 säuert, der Niederschlag mit Ether extrahiert und wie üblich aufgearbeitet.
 Aus der ersten Etherphase erhält man durch chromatographische Trennung
 0,7 g an eingesetztem Ester (S)-11 zurück.
 Die Ausbeute an Säure (S)-12 beträgt 2,9 g (91 % d. Th., bezogen auf den
 zurückgewonnenen Ester).

NMR (CDCl_3) : 1,27 ppm s Methylgruppe an C-1
 6,9 - 7,2 ppm m arom. Protonen
 9,9 ppm s Säureproton

IR (CCl_4) : 1710 cm^{-1} C=O-Valenzschwingung
 2500 - 3500 cm^{-1} O-H-Valenzschw. für Carbonsäuren

Darstellung von (8aS)- 3,4,8,8a- Tetrahydro- 8a- methyl- 1,6 (2H,7H)-
naphthalendion (S)- 18

A: Darstellung von 2- Methyl-2- (3-oxobutyl)-cyclohexan- 1,3- dion 17

Zu einer Suspension von 108 g (0,857 mol) von 2-Methyl-cyclohexan-
-1,3- dion, 0,94 g Hydrochinon und 2,6 ml Essigsäure in 260 ml dest.
Wasser werden schnell 120 g Methylvinylketon gegeben.

Die Mischung wird unter Argon 10 h bei 75°C gerührt, danach die Wasser-
phase mit Kochsalz gesättigt und mit 700 ml Ether versetzt.

Nach Abtrennung der org. Phase wäscht man diese zweimal mit ges. Kochsalz-
lösung, trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel erst
am Rotationsverdampfer, dann bei 10^{-2} Torr und 40°C.

B: Cyclisierung von 17

Das gelbe ölige Rohprodukt von 17 löst man in 860 ml Dimethylsulfoxid,
versetzt mit 4,945 g (S)-Prolin und rührt unter Argon 100 h bei RT.

Danach wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mittels
Kieselgelchromatographie (2kg Kieselgel) gereinigt.

Die Ausbeute an optisch angereichertem Produkt 18 beträgt 126,2 g.

Der spez. Drehwert $[\alpha]_D$ des auf diese Weise erhaltenen 18 ist + 65 ,
was in diesem Fall eine optische Ausbeute von 65 % bedeutet.

C: Kristallisation des optisch angereicherten Materials:

78,2 g 18 (65 % ee) werden in 500 ml Ether gelöst und auf 0°C abgekühlt,
dann mit einem Impfkristall des (S)-Enantiomeren versetzt und 20 h bei
- 18°C stehen gelassen.

Nach Abtrennung der klaren Kristalle werden diese mit einer kalten Lösung von Ether/Pe = 1 : 1 gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Der spez. Drehwert dieser Kristalle beträgt $[\alpha]_D = + 96,3$ (c = 1, Benzol).

Durch Schmelzen der Kristalle und weiteres Trocknen kann der spez. Drehwert auf über 98 erhöht werden.

Die Mutterlauge der Kristallisation wird eingeengt, mit 300 ml Ether versetzt und nach Abkühlung auf 0°C mit einem Racemat-Impfkristall versetzt.

Nach 18 h bei -18°C erhält man 18,4g Racemat mit $[\alpha]_D = \pm 0$.

Aus den Mutterlauen kann durch fortgesetzte Schaukelkristallisation weiteres optisch aktives und racemisches Produkt 18 gewonnen werden.

NMR (CDCl₃) : 1,47 ppm s Methylgruppe an C-8a
 5,78 ppm s olefinische Proton an C-5

IR (CHCl₃) : 1680 cm⁻¹ C=O-Valenzschw. für gesätt. Ketone
 1715 cm⁻¹ C=O-Valenzschw. für unges. Ketone

MS : 178 M⁺
 160 M⁺ - 18
 56 Basispeak

Nach einer säulenchromatographischen Reinigung beträgt die Ausbeute an (S)-21 2,4 g (56 % d. Th.).

MS	: 214	M ⁺ -Peak
	172	Basispeak

Dienamin 19:

NMR (CCl_4) : 1,13 ppm s Methylgruppe an C-8a
 3,0 - 3,3 ppm m Pyrrolidin-Prot. -ständig zum N
 4,63 ppm s vinyl. Proton an C-4
 5,0 - 5,2 ppm m vinyl. Proton an C-4

IR (CCl_4) : 1710 cm^{-1} C=O-Valenzschwing. (gesätt. Ketone)
 1625 cm^{-1}
 1595 cm^{-1}

Darstellung von (1S, 3aS)- 2,3,3a,4,5,6- Hexahydro- 1- hydroxy- 3a-
-methyl- 1H - phenalen (S,S)- 24

Eine Lösung von 490 mg (2,45 mmol) 3 in 50 ml abs. Ether wird langsam bei 0°C zu einer Suspension von 0,75 g (2,9 mmol) Lithium-tri-t-butoxyaluminiumhydrid zugetropft und 30 min bei RT gerührt.

Danach hydrolysiert man mit Ammoniumchloridlösung, säuert mit verd.

Salzsäure an und arbeitet die org. Phase wie üblich auf.

Die Ausbeute an beiden epimeren Alkoholen beträgt 475 mg.

Eine Trennung ist mittels einer Kieselgel-Fertigsäule mit PE/EE = 15 : 1 als Laufmittel möglich.

Das Produktverhältnis der beiden Alkohole beträgt (1S) : (1R) = 95 : 5.

(1S, 3aS)- 24:

NMR (CCl_4) : 1,12 ppm s Methylgruppe an C-3a
 2,6 - 2,9 ppm m benzyl. Methylenprot. an C-6
 3,1 ppm s OH - Proton

4,4 - 4,7 ppm tr Proton an C-1
6,7 - 7,3 ppm m arom. Protonen

MS : 202 M^{+} -Peak
187 $M^{+}-CH_3$
185 $M^{+}-OH$
184 $M^{+}-H_2O$
141 Basispeak

$C_{14}H_{18}O$ (202,3) Ber. C 83,11 H 8,97 O 7,91
Gef. C 83,23 H 9,39 O 7,41

(1R, 3aS)- 24 :

NMR (CCl_4) : 1,03 ppm s Methylgruppe an C-3a
2,4 ppm s O-H- Proton
4,6 ppm m Proton an C-1
6,7 - 7,3 ppm m arom. Protonen

In analoger Weise wie (S,S)- 24 läßt sich das in C-1-Position deuterierte Produkt (S,S)-24 -1-D aus Keton 3 und $LiAlD_4$ synthetisieren.

(1S, 3aS)- 24 - 1-D :

NMR (CCl_4) : 1,1 ppm s Methylgruppe an C-3a
1,2 - 2,1 ppm m Prot. an C-2, C-3, C-4 und C-5
2,6 - 2,9 ppm m Methylenpr. an C-6
3,25 ppm s OH-Proton
6,6 - 7,15 ppm m arom. Prot.

MS : 203 M^{+}
188 $M^{+}-CH_3$
170 Basispeak

Darstellung von (3aS)-2,3,3a,4a-Tetrahydro-3a-methyl-1H-phenalen (S)-25

108 mg (S,S)-24 werden in 5 ml Ether gelöst, mit 20 ml 50 %iger H_2SO_4 versetzt und 2 h unter Rückfluß gekocht.

Nach üblicher Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung erhält man 88,5 mg an (S) - 25 (90 % d. Th.).

NMR (CCl_4) :	1,1 ppm	s	Methylgruppe an C-3a
	2,0 - 2,2 ppm	m	allylische Prot. an C-3
	2,6 - 2,9 ppm	m	Methylenprot. an C-6
	5,6 - 6,0 ppm	m	olefinisches Prot. an C-2
	6,2 - 6,5 ppm	m	olefinisches Prot. an C
	6,6 - 7,0 ppm	m	arom. Protonen

MS	: 184	M^{+} -Peak
	169	M^{+} -15, Basispeak
	141	

In analoger Weise wie (S)-25 kann das in C-1-Stellung deuterierte Produkt (S)- 25 -1-D hergestellt werden.

NMR (CCl_4) :	1,1 ppm	s	Methylgruppe an C-3a
	5,7 - 5,9 ppm	m	olefin. Proton an C-2
	6,55-7,0 ppm	m	arom. Protonen

MS	: 185	M^{+} -Peak
	170	M^{+} -15, Basispeak

Darstellung von (3aS)- 2,3,3a,4,5,6- Hexahydro- 3a- methyl- 1H -
phenalen - 2-on(S)- 27

553 mg (3 mmol) (S)- 25 werden in trockenem Methylenchlorid gelöst, mit 680 mg Metachlorperbenzoesäure (ca. 85 %ig; 1,1 Equiv.) versetzt und 15 h bei RT gerührt.

Nach Zugabe von Natriumhydrogensulfit und Natriumhydrogencarbonat wird die org. Phase abgetrennt und das Reaktionsprodukt wie üblich aufgearbeitet.

Das erhaltene Rohprodukt wird in wenig Ether aufgenommen, mit 10 ml 30 %iger HCl versetzt und 15 h bei RT gerührt.

Nach üblicher Aufarbeitung und chromatogr. Reinigung ergeben sich 321 mg an (S)-27 (54 % d. Th.).

NMR (CCl₄) :

1,13 ppm	s	Methylgruppe an C-3a
1,5 - 1,9 ppm	m	Methylenprot. an C-4 und C-5
2,3 ppm		AB-System der Prot. an C-3
2,6 - 2,9 ppm	m	Methylenprot. an C-6
3,4 ppm		AB-System der Prot. an C-1
6,6 - 6,9 ppm	m	arom. Protonen

IR (CHCl₃) : 1715 cm⁻¹ C=O-Valenzschwingung
1590 cm⁻¹ C=C-Streckschwing. des Benzolrings

MS : 200 M⁺-Peak
185 Basispeak

Darstellung von (3aS)- 2,3,3a,4,5,6- Hexahydro- 3a- methyl-

1 H - phenalen- 2-on-2-ethylenacetal (S)- 28

75 mg (S)-27 werden in 20 ml abs. Benzol gelöst, mit einem Überschuß an Ethylenglykol und 10 mg p-Toluolsulfonsäure versetzt und unter Zwischenschaltung eines Soxhlettextraktors mit Molekularsieb 3 Å 3 n unter Rückfluß gekocht.

Nach Zugabe von 3 ml Pyridin versetzt man mit Wasser, trennt die org. Phase ab und engt diese im Vakuum ein.

Der Rückstand wird mittels einer Al_2O_3 -Chromatographiesäule (Al_2O_3 basisch (III))gereinigt.

Die Ausbeute an (S)-28 beträgt 65 mg (71 % d. Th.).

$[\alpha]_{\text{D}} = + 53$ (Ethanol)

NMR (CCl_4) : 1,21 ppm s Methylgruppe an C-3
 2,96 ppm $^2\text{J} = 17$ Hz, benzyllische Prot. an C-1
 2,8 - 2,95 ppm m Ethylenacetal-Protonen

IR (CCl_4) : 1080 cm^{-1} C-O-Valenzschwingungen
 1100 cm^{-1}

Darstellung von (2RS, 3aS)- 2,3,3a,4,5,6. Hexahydro- 2-hydroxy-
- 3a- methyl- 1 - phenalen 29

Zu einer Suspension von 70 mg LiAlH_4 in abs. Ether wird bei 0°C langsam eine Lösung von 190 mg (S)-27 zugetropft, anschließend noch 30 min gerührt und nach Zugabe einer Lösung von Ammoniumsulfat wie üblich aufgearbeitet.

Nach säulenchromatogr. Trennung über eine Merck-Fertigsäule erhält man 126 mg β -ständigem und 26 mg an α -ständigem Alkohol.

(2S, 3aS)-29 (Hauptprodukt):

$$[\alpha]_D = -29,0 \quad (C = 0,54; 95 \% \text{iges Ethanol})$$

$$[\alpha]_{365} = -104,4$$

NMR (CCl_4) : 1,25 ppm s Methylgruppe an C-3a
 2,8 - 3,0 ppm m Methylenprotonen an C-1
 3,7 - 4,25 ppm m Proton an C-2

(2R, 3aS) -29 (Nebenprodukt) :

NMR (CCl_4) : 1,10 ppm s Methylgruppe an C-3a
 2,3 - 3,3 ppm m Methylenprotonen an C-1
 4,0 - 4,4 ppm m Proton an C-2

Darstellung von (2RS, 3aS)- 2,3,3a,4,5,6- Hexahydro- 3a - methyl- 2-
-methyloxycarbonyl- 1H - phenalen- 1- on (S)-30

1,2 g (6 mmol) (S)- 3 ' werden in 50 ml Dimethylcarbonat (DMC) gelöst, mit 0,5 ml abs. Methanol und 300 mg (12,5 mmol) Natriumhydrid versetzt. Nach kurzer Zeit zeigt sich eine rot- violette Färbung der Lösung. Anschließend wird 2 h unter Rückfluß gekocht, dann mit Wasser hydrolysiert, das überschüssige DMC am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand mit Ether aufgenommen und wie üblich aufgearbeitet.

Aus 1,5 g Rohprodukt erhält man nach Säulenchromatographie 1,4 g (90 % d. Th.) reines (S)-30.

NMR (CCl_4) : 1,13 ppm s Methylgruppe an C-3a
 2,3 - 2,4 ppm m allylische Methylenpr. an C-3
 3,75 ppm s Estermethylgruppe
 6,9 - 7,1 ppm m arom. Protonen an C-7 und C-8
 7,4 - 7,7 ppm m arom. Protonen an C-9

IR (CCl_4) : 1660 cm^{-1} C=O-Valenzschw. (unges. Ester)
 1615 cm^{-1}
 1580 cm^{-1}

MS : 258 $\text{M}^{+\bullet}$ -Peak
 243 $\text{M}^{+\bullet}$ -15, Basispeak

Darstellung von (2RS, 3aS)- 2,3,3a,4,5,6- Hexahydro- 3a- methyl- 2-
-methyloxycarbonyl- 1H - phenalen 31

1,4 g (S)-30 wird in 50 ml Methanol gelöst, mit 10 Tropfen Perchlorsäure (70 %ig) und Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd) versetzt.

Nach 60 h Hydrierung mit Wasserstoff bei Normaldruck wird die Reaktionsmischung in üblicher Weise aufgearbeitet.

Die Rohausbeute an nahezu reinem Estergemisch 31 beträgt 1,26 g.

Eine Trennung der beiden diastereomeren Ester, die in einem Verhältnis von etwa 2 : 1 entstehen, gelingt mittels Mitteldruckchromatographie und zwei hintereinandergeschalteten Kieselgelfertigsäulen (Merck) mit Petrolether/Essigester = 40 : 1.

(2R, 3aS)- 31 :

$$[\alpha]_D = + 7,6 \quad (c = 0,93, \text{ Chloroform})$$

NMR (CCl_4) : 1,16 ppm s Methylgruppe an C-3a
 2,8 ppm m benzyl. Methylenprot. an C-6
 um 3,0 ppm m benzyl. Prot. an C-1 und Methinprot. an C-2
 3,6 ppm s Estermethylgruppe
 6,7 ppm m arom. Protonen

IR (CCl_4) : 1735 cm^{-1} C=O-Valenzschwingung

(2S, 3aS)- 31 :

$$[\alpha]_D = + 6,25 \quad (c = 0,49; \text{ Chloroform})$$

$$[\alpha]_D = + 7,7 \quad (c = 0,96; \text{ 95 \%iges Ethanol})$$

NMR (CCl_4) : 1,16 ppm s Methylgruppe an C-3a
 2,7 ppm m benzyl. Methylenprot. an C-6
 ca.2,85 ppm m benzyl. Prot. an C-1 und Methinprot. an C-2
 3,65 ppm s Estermethylgruppe

IR (CCl_4) : 1735 cm^{-1} C=O-Valenzschwingung

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (244,34) Ber. C 78,64 H 8,25
 Gef. C 78,19 H 7,92

Darstellung von (2RS, 3aS)- 2,3,3a,4,5,6- Hexahydro- 3a - methyl-
2 - methyloxycarbonyl-1H - phenalen 31 aus Verbindung 47

500 mg 47 werden zu einer Suspension von frisch hergestelltem Raney-Nickel (W 2, hergestellt aus 10 g Nickel- Alloy) in 100 ml Ethanol gegeben und 4 h unter Rückfluß gekocht.

Nach Filtration, Entfernung des Ethanols am Rotationsverdampfer, Aufnahme des Rückstandes mit Ether und üblicher Aufarbeitung werden 300 mg an Rohprodukt gewonnen, das im wesentlichen aus einem Gemisch von Methyl- und Ethylester des entschwefelten Ausgangsproduktes besteht.

Durch Säulenchromatographie (Kieselgel, PE: Ee = 40 : 1, Merck-Fertigsäule) kann das Gemisch in die einzelnen Komponenten aufgetrennt werden.

(2R)-Methylester:

$$[\alpha]_D = + 7,3 \quad (95 \% \text{ Ethanol, } c = 2,59)$$

Darstellung von (2S, 3aS)- 2,3,3a,4,5,6- Hexahydro -2-carboxy-3a-
methyl- 1H - phenalen (S,S)- 32

Zu 330 mg (S,S) - 31 wird eine Lösung von 100 ml 4 N KOH gegeben und 2 h unter Rückfluß erhitzt.

Nach dem Abkühlen wird mit Ether gewaschen, die wässrige Phase angesäuert, die freie Säure mit Ether extrahiert, die Lösung gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel entfernt.

Nach chromatographischer Reinigung erhält man 298 mg an (S,S)- 32.

NMR (CDCl₃) :

1,2	ppm	s	Methylgruppe an C-3a
1,55 - 2,4	ppm	m	Methylenprotonen an C-3, C-4 und C-5
2,6 - 2,9	ppm	t	Methylenprotonen an C-6
2,9 - 3,3	ppm	m	Protonen an C-1 und C-2
6,9	ppm		arom. Protonen
13,4	ppm		Säureproton

MS : 230 M⁺-Peak
215 Basispeak

C₁₅H₁₈O₂ (230,34) : Ber.: C 78,22 H 7,88 O 13,89
Gef.: C 78,13 H 7,84 O 14,14

Darstellung von (2R, 3aS)- 2,3,3a,4,5,6- Hexahydro -2-carboxy-3a-
methyl- 1 H - phenalen (R,S)-32

32 mg (R,S)-33 werden in trock. Aceton gelöst und tropfenweise mit einem geringen Überschuß an Jones-Oxidationsmittel versetzt.

Nach 15 min Rühren bei RT wird Wasser zugegeben, das Aceton am Rotationsverdampfer entfernt, die Säure mit Ether extrahiert und wie üblich aufgearbeitet. Nach chromatographischer Reinigung ergeben sich 20 mg an (R,S)-32.

NMR (CDCl₃) :

1,2	ppm	s	Methylgruppe an C-3a
1,5 - 2,3	ppm	m	Protonen an C-3, C-4 und C-5
2,7 - 3,0	ppm	t	Methylenprot. an C-6
3,0 - 3,3	ppm	m	Protonen an C-1 und C-2
6,9	ppm		arom. Protonen

MS : 230 M^{+} -Peak
215 M^{+} -CH₃; Basispeak
169

Darstellung von (2S, 3aS)- 2,3,3a,4,5,6- Hexahydro-2-
hydroxymethyl-3a-methyl- 1H - phenalen (S,S)- 33

Zu einer Suspension von 200 mg LiAlH₄ in 20 ml abs. Ether werden langsam 246 mg (S,S)-31 , gelöst in 20 ml Ether, zugetropft.

Nach weiteren 30 min gibt man eine Ammoniumsulfatlösung zu und arbeitet wie üblich auf.

Nach Reinigung über eine Kieselgelsäule erhält man 212 mg (S,S)-33 (92 % d. Th.).

$$[\alpha]_D = - 16,2 \quad (\text{CHCl}_3, C = 0,83)$$

$$[\alpha]_{365} = - 50,8$$

NMR (CDCl₃) : 1,15 ppm s Methylgruppe an C-3a
 2,6 - 2,9 ppm m Methylenprotonen an C-1
 3,6 ppm d Prot. der Hydroxymethylgruppe
 6,85 ppm arom. Protonen

In analoger Weise wie (S,S)-33 wird aus (R,S)-31 die epimere Verbindung (R,S)-33 hergestellt.

NMR (CDCl₃) : 1,17 ppm s Methylgruppe an C-3a
 2,6 - 3,0 ppm m Methylenprot. an C-1
 3,5 ppm d Prot. der Hydroxymethylengruppe
 6,83 ppm arom. Protonen

Darstellung von (2S, 3aS)- 2,3,3a,4,5,6- Hexahydro- 2, 3a- dimethyl-1H-phenalen (S,S) -35

93 mg (S,S)-33 werden in 15 ml trockenem Pyridin gelöst und bei 0°C mit 100 mg p-Toluolsulfonsäure versetzt.

Danach wird die Lösung für 15 h im Kühlschrank stehen gelassen, dann mit Ether versetzt, einige Male mit Wasser, anschließend mit verd. HCl und wieder mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur entfernt.

Erg.: 127,2 mg (S,S)-34 (76 % d. Th.).

Dieses Rohprodukt (fast reines Tosylat) wird in 30 ml abs. Ether gelöst und zu einer Suspension von 60 mg LiAlH₄ in 30 ml abs. Ether langsam zugetropft.

Nach 5 h Rühren bei RT arbeitet man wie üblich auf und chromatographiert das Rohprodukt mittels Kieselgelfertigsäule.

Man erhält auf diese Weise 30 mg (S,S)-35 (35 % d. Th.) und 28,3 mg (S,S) -33.

NMR (CCl ₄) :	1,1 ppm	d	Methylgruppe an C-2 (³ J = 5,5 Hz)
	1,13 ppm	s	Methylgruppe an C-3a
	2,4 - 2,9 ppm	m	Methylenprotonen an C-1 und C-6
	6,6 - 6,8 ppm		arom. Protonen

MS	: 200	M ⁺ -Peak
	175	Basispeak

In analoger Weise wie (S,S)-35 wird aus (R,S)-33 (2R, 3aS)-2,3,3a,4,5,6-hexahydro- 2,3a- dimethyl- 1H - phenalen (R,S)-35 hergestellt.

NMR (CCl₄) :

1,0 ppm	d	Methylgruppe an C-2
1,13 ppm	s	Methylgruppe an C-3a
2,6 - 2,9 ppm	m	Methylenprotonen an C-1 und C-6
6,6 - 6,8 ppm		arom. Protonen

MS :

200	M ⁺ -Peak
175	Basispeak

Darstellung von (3aS)- 2,3,3a,4,5,6- Hexahydro- 3a - methyl-1H - phenalen-3- on (S)- 36

0,5 g (S)-21 werden in 30 ml Ethanol gelöst, mit 5 Tropfen 70 %iger Perchlorsäure und Palladium auf Aktivkohle versetzt und 15 h mit Wasserstoff bei Normaldruck hydriert.

Der Ansatz wird dann in üblicher Weise aufgearbeitet und auf einer Kieselgelsäule chromatographiert.

Die Ausbeute an (S)- 36 beträgt 380 mg (81 % d. Th.).

NMR (CDCl₃) :

1,3 ppm	s	Methylgruppe an C-3a
2,7 ppm	m	benz. Protonen
6,3 ppm	m	arom. Protonen

IR (CHCl₃) : 1710 cm⁻¹ C=O-Valenzschwingungen

MS :

200	M ⁺ -Peak
175	M ⁺ -15
157	Basispeak

Darstellung von (3aS)-2,3,3a,4,5,6-Hexahydro-3a-methyl-1H-phenalen-3-on-3-ethylenacetal (S)-37

250 mg (S)-36 werden in Benzol gelöst, mit einem Überschuß an Ethylen-glycol versetzt und unter Zwischenschaltung eines Soxhlett-Extraktors mit Molekularsieb $3 \text{ \AA}$ 3 h unter Rückfluß gekocht.

Nach säulenchromatographischer Reinigung mit Aluminiumoxid basisch (Aktivitätsstufe III) mit PE/EE als Laufmittel wird ein farbloses vis-koses Öl gewonnen, das nach einiger Zeit kristallisiert und keine Spuren an Keton (S)-36 mehr enthält.

$$[\alpha]_D = 0 \quad (c = 0,388; 95 \% \text{iges Ethanol})$$

$$[\alpha]_{576} = + 0,5$$

$$[\alpha]_{436} = + 5,7$$

$$[\alpha]_{365} = + 20,3$$

NMR (CCl_4) :	1,18 ppm	2	Methylgruppe an C-3a
	2,6 - 3,0 ppm	m	benzyl. Prot. an C-1 und C-6
	3,8 ppm		Ethylenacetal-Protonen
	um 6,7 ppm	m	arom. Protonen

IR (CCl_4) :	1145 cm^{-1}	C-O-Valenzschwingung
-------------------------	-----------------------	----------------------

MS :	244	M^{+} -Peak
	158	Basispeak

Darstellung von (3S, 3aS)- 2,3,3a,4,5,6- Hexahydro-3-Hydroxy-3a-
-methyl-1 H - phenalen (S)-38

250 mg (S)-36 werden in 50 ml trockenem Ether gelöst und bei 0°C zu einer Suspension von 350 mg (1,1 Equv.) Lithium-tri-t-butoxy-aluminiumhydrid in 30 ml Ether zutropfen lassen.

Nach 1 h Rühren bei RT wird zur Hydrolyse Eis, 10 %ige Natronlauge und Kalium-Natrium-tartrat zugegeben.

Die klare Etherphase wird abgetrennt, mit ges. Kochsalzlosung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und dann das Lösungsmittel entfernt.

Nach Kieselgelchromatographie erhält man 215 mg (S)- 38 (85 % d. Th.).

NMR (CDCl ₃) :	1,08 ppm	s	Methylgruppe an C-3a
	um 3,6 ppm	t	Proton an C-3
	6,7 - 7,2 ppm	m	arom. Protonen

MS	: 202	M ⁺ -Peak
	177	M ⁺ -15
	174	M ⁺ -H ₂ O
	158	Basispeak

C ₁₄ H ₁₈ O (202,31): Ber.:	C 83,11	H 8,97	O 7,91
Gef.:	C 82,81	H 8,95	O 8,18

Darstellung von (3aS, 4S)- 2,3,3a,4,5,6- Hexahydro-4-Hydroxy-
-3a-methyl-1 H - phenalen-1-on (S,S)- 39

697,8 mg (S)- 21 werden in trockenem THF gelöst und langsam bei 0°C unter starkem Rühren mit einer Lösung von 1,077 g Lithium tri-t-butoxy-aluminiumhydrid (1,3 Equiv.) in THF versetzt.

Nach 2 h wird die Reaktionslösung auf eine Lösung von 200 ml Wasser und 5 ml Essigsäure gegossen und wie üblich aufgearbeitet.

Nach säulenchromatographischer Trennung erhält man 552 mg eines Alkoholgemisches, das zu mehr als 95 % aus dem Alkohol (S,S)-39 besteht.

NMR (CDCl_3) :

1,24 ppm	s	Methylgruppe an C-3a
3,62 - 3,90 ppm	m	Proton an C-4

IR (CHCl ₃) :	1680 cm ⁻¹	C=O-Valenzschwingung (benzyl.Keton)
	3300 - 3550 cm ⁻¹	O-H-Streckschw.bei intermolekularen Wasserstoffbrücken
	3620 cm ⁻¹	O-H-Streckschw.

Darstellung von (2RS, 3aS, 4S)- 2,3,3a,4,5,6- Hexahydro-3a-methyl-
-4-methyloxycarbonyloxy- 1H - phenalen- 1- on 40

550 mg (S,S)- 39 werden mit 20 ml Dimethylcarbonat, 1 ml Methanol und einem geringen molaren Überschuß an Natriumhydrid versetzt und dann 5 h unter Rückfluß gekocht.

Nach üblicher Aufarbeitung und Reinigung ergeben sich 634 mg (75 % d.Th.)
an 40.

NMR (CCl ₄) :	1,2 ppm	s	Methylgruppe an C-3a
	3,76 ppm	s	2 Methylgruppen der zwei verschiedenen Estersubstituenten
	3,8 ppm	s	
	2,6 - 2,9 ppm	m	Proton an C-4

IR (CHCl ₃)	: 1740 cm ⁻¹	C=O-Valenzschwingung des Kohlensäureesters
	1645 cm ⁻¹	C=O-Valenzschwingungen des enolisierten β- Ketoesters
	1275 cm ⁻¹	C-O-Valenzschwingung
MS	: 332	M ⁺ -Peak
	209	Basispeak

Darstellung von (2RS, 3aS, 4S)- 2,3,3a,4,5,6- Hexahydro- 3a- methyl-2-
-methyloxycarbonyl- 4- methyloxycarbonyloxy- 1H-phenalen 41

600 mg 40 werden in Methanol gelöst, mit Palladium/Kohlekatalysator und 5 Tropfen Perchlorsäure versetzt und bei RT 20 h mit Wasserstoff hydriert. Nach Filtration, Entfernung des Methanols, Aufnehmen des Rückstandes in Ether und üblicher Aufarbeitung erhält man 451 mg an 41.

Wird die Reaktion in Ethanol ausgeführt, so erhält man ein Gemisch aus Methyl- und Ethylestern.

IR (CHCl ₃)	: 1740 cm ⁻¹	C=O-Valenzschwingung des Kohlensäureesters
	1725 cm ⁻¹	C=O-Valenzschwingung des Carbonsäureesters
	1275 cm ⁻¹	C-O-Valenzschwingung

Darstellung von (3aS)- 2,3,3a,4,5,6- Hexahydro- 3a- methyl- 1H -
-phenalen- 1,4- dion- 4-ethylenacetal (S)- 42

1,5 g (7 mmol) (S)- 21 werden in 50 ml Benzol gelöst, mit 5 ml Ethylen-glycol und 20 mg p-Toluolsulfonsäure versetzt und unter Zwischenschaltung eines Soxhlett-Extraktors mit Molekularsieb 3 Å für 3 h unter Rückfluß gekocht.

Danach erfolgt Zugabe von Wasser, Entfernung des größten Teils der org. Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und Aufnehmen des Rückstandes in Ether.

Nach Waschen mit ges. Kochsalzlösung und Trocknen über MgSO_4 erhält man nahezu reines (S)- 42.

Vermeidet man bei der Aufarbeitung einen sauren pH-Wert, kann man auch Bis-ethylenacetal isolieren.

NMR (CCl_4) :

1,3 ppm	s	Methylgruppe an C-3a
3,7 ppm	m	Ethylenacetal-Protonen
7,0 - 7,2 ppm	m	arom. Protonen an C-7 und C-8
7,6 - 7,9 ppm	m	arom. Proton an C-9

IR (CHCl_3) : 1680 cm^{-1} C=O-Valenzschwingung

MS : 258 M^{+} - Peak
172 Basispeak

Darstellung von (2RS, 3aS)- 2,3,3a,4,5,6- Hexahydro- 2-methyloxycarbonyl-
3a- methyl- 1H - phenalen- 1,4- dion- 4- ethylenacetal 43

1,5 g 42 (5,8 mmol) werden in 30 ml Dimethylcarbonat gelöst und mit 0,5 ml Methanol und 0,7 g NaH (50 %ige Dispersion in Paraffinöl) versetzt. Nach 4 h Kochen unter Rückfluß wird Wasser zugegeben, das überschüssige DMC am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand mit Ether aufgenommen und wie üblich aufgearbeitet.

Nach einer säulenchromatischen Reinigung erhält man 1,7 g (93 % d.Th.) an 43.

NMR (CDCl_3) :

1,3 ppm	s	Methylgruppe an C-3a
3,8 ppm	s	Protonen der Methoxygruppe
4,0 ppm	m	Ethylenacetalprot.
7,0 - 7,3 ppm	m	arom. Prot. an C-7 und C-8
7,5 - 7,7 ppm	m	arom. Prot. an C-9

IR (CHCl_3) :

1640 cm^{-1}	C=O-Valenzschwingungen
1610 cm^{-1}	(Enolform des β -Ketoesters)

Darstellung von (2RS, 3aS, 4S)- 2,3,3a,4,5,6- Hexahydro- 4-Hydroxy-
-3a- methyl- 2- methyloxycarbonyl - 1H - phenalen 44

450 mg 41 werden in 30 ml Methanol gelöst, mit einem leichten Überschuß an Natriummethylat versetzt.

Nach 3 h Kochen unter Rückfluß wird das Methanol entfernt, der Rückstand in Ether aufgenommen und wie üblich aufgearbeitet.

Man erhält nach einer säulenchromatographischen Reinigung 296 mg 44 (80 % d. Th.).

NMR (CDCl_3) :

1,19 ppm	s	Methylgruppe an C-3a
3,4 - 3,9 ppm	m	Proton an C-4
3,7 ppm	s	Estermethylgruppe
6,8 - 7,0 ppm		arom. Protonen

IR (CHCl ₃) : 3620 cm ⁻¹	O-H Valenzschwingung
3580 - 3300 cm ⁻¹	O-H Valenzschwingung (mit H-Brücken)
1725 cm ⁻¹	C=O - Valenzschwingung

MS	: 260	M ⁺ -Peak
	242	M ⁺ -H ₂ O
	157	Basispeak

Darstellung von (2RS, 3aS)- 2,3,3a,4,5,6- Hexahydro- 3a- methyl - 2 -
-methyloxycarbonyl- 1 H - phenalen- 4- on 45

1,5 g 43 werden in einer Lösung aus wässr. Methanol und Aceton gelöst, mit 10 Tropfen Perchlorsäure und Palladium-Katalysator auf Aktivkohle (10 % Pd) versetzt und 100 h mit Wasserstoff bei RT und Normaldruck hydriert.

Nach Filtration des Katalysators, üblicher Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung ergeben sich 0,8 g der diastereomeren Ester 45 , daneben eine geringe Menge an 44 und Spuren von 46.

Die zwei diastereomeren Ester 45 können mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; PE/EE = 5 : 1) getrennt werden.

(2RS, 3aS)- 45 :

NMR (CDCl ₃); 90 MHz :	1,35 ppm	s	Methylgruppe an C-3a
	1,73 - 2,83 ppm		Protonen an C-3 und C-5
	2,85 - 3,1 ppm	m	benzyl.Prot. an C-1 und C-6
	3,2 - 3,6 ppm	m	Proton an C-2
	3,7 ppm	s	Estermethylgruppe
	7,0 - 7,15 ppm		arom. Protonen

(2SR, 3aS)- 45 :

NMR (CDCl ₃); 90 MHz :	1,39 ppm	s	Methylgruppe an C-3a
	1,8 - 2,95 ppm	m	Protonen an C-3 und C-5
	2,95 - 3,1 ppm	m	benzyl.Prot. an C-1 und C-6
	3,15 - 3,6 ppm	m	Proton an C-2
	3,75 ppm	s	Estermethylgruppe
	6,95 - 7,15 ppm		arom. Protonen

MS	: 258	M ⁺ -Peak
	240	M ⁺ - H ₂ O
	155	Basispeak

46 :

NMR (CDCl ₃)	:	1,13 ppm	s	Methylgruppe an C-3a
		3,36 ppm	s)	) Methoxygruppen der C-4-Epimeren
		3,40 ppm	s)	
		3,7 ppm	s	Methylester-Protonen
		6,7 - 7,1 ppm	m	arom. Protonen

MS	: 274	M ⁺ -Peak
	242	M ⁺ -CH ₃ OH
	158	Basispeak

Darstellung von (2RS, 3aS)- 2,3,3a,4,5,6- Hexahydro- 3a-methyl-2-methyloxycarbonyl- 1 H - phenalen- 4- on- 4- ethylendithioacetal 47

422 mg 45 werden in abs. Methylenchlorid gelöst, mit 1 ml Bortrifluorid-etherat und 0,8 ml 1,2 Ethandithiol versetzt und 3 h unter Rückfluß gekocht.

Danach wird die Reaktionsmischung mit einer Natriumcarbonatlösung versetzt, mit Ether ausgeschüttelt und wie üblich aufgearbeitet.

Mittels DC kann man einen fast quantitativen Umsatz zum Dithioacetal feststellen.

MS : 334 M^{+} -Peak
216
157 Basispeak

7. Literaturverzeichnis

1. J.R. Platt, J. Chem. Phys., 17, 484 (1949)
2. J.N.Murrell, "The Theory fo the Electronic Spectra of Organic Molekules", Methuen, London; Wiley, New York 1963
3. Siehe z.B. R.J.Buenker, J.L.Whitten, J.D.Petke, J. Chem.Phys.49, 2261 (1968)
4. S.D. Allen, O. Schnepf, J. Chem.Phys., 59, 4547 (1973)
5. J. Petruska, J. Chem.Phys. 34, 1120 (1961)
6. L.H. Hall, Group Theory and Symmetry in Chemistry, S.289, McGraw-Hill, New York 1969
7. H. Sponer, G. Nordheim, A.L. Sklar, E. Teller, J. Chem.Phys. 7, 207 (1939)
8. G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure of polyatomic Molecules", Vol.III, van Nostrand Reinhold, New York, London 1966
9. F.A. Matsen, W.W. Robertson, R.L. Chuoke, Chem.Rev.41, 273 (1947)
10. J. R. Platt, J. Chem.Phys. 19, 263 (1951)
11. UV-Spektrenatlas, Spektrum D2/2, Vol.II, Butterworths 1966
12. W. Schönfelder, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1977
13. H. Sponer, Chem.Rev. 41, 281 (1947)
14. V.N. Verma, K.P.R. Nair, D.K. Rai, Bull. Chem.Soc.Jpn. 44, 2031 (1971)
- 14 a. DMS UV-Atlas, Vol. II, Spektrum D 2/8, Butterworths 1966

15. W. Moffit, A. Moscovitz, J. Chem.Phys. 30, 648 (1959)
- 16 a. S.F. Mason, Q.Rev., Chem.Soc., 17, 20 (1963)
b. E.U. Condon, Rev. Mod. Phys. 9, 432 (1937)
- 17 a. K. Kuriyama, T. Iwata, K. Moriyama, Y. Hamada, R. Mitsui,
K. Takeda, J. Chem.Soc. B, 46 (1967)
- 17 b. G.G. DeAngelis, W.C. Wildman, Tetrahedron 25, 5099 (1969)
18. H. Dickerson, F.S. Richardson, J. Phys.Chem., 80, 2686 (1976)
19. G. Snatzke, M. Kajtár, F. Snatzke, in Chiardelli, P. Salvadori (Ed.),
Fundamental Aspects and Recent Developments in Optical Rotatory
Dispersion and Circular Dichroism, S. 148, Heyden, London, 1973
20. J. A. Sagiv, Tetrahedron 33, 2315 (1977)
21. J. A. Schellmann, J. Chem.Phys. 44, 55 (1966)
22. S. F. Mason, in S. F. Mason (Ed.), Optical Activity
and Chiral Discrimination, S.1 , D. Reidel Publishing
Company, Dordrecht 1979
23. W. Schönfelder, G. Snatzke, Isr. J. Chem., im Druck
24. Review: W.S. Johnson, Org. React., Vol.II, 114
25. P. Houdewind, J. L. Lapierre Armande, U.K. Pandit,
Tetrahedron Lett. 1974, 591
26. R. Gardi, R. Vitali, P.P. Castelli, Tetrahedron Lett. 1966, 3203
27. L.F. Fieser, E.B. Hershberg, J. Am.Chem.Soc. 61, 1274 (1939)
28. D. Nasipuri, G. Pyne, D.N. Roy, R. Bhattacharya, P. Dutt,
J. Chem.Soc., 1964, 2146
29. W.R. Adams, O.L. Chapman, J. B. Sieja, W.J. Welstead Jr.,
J. Am.Chem.Soc. 88, 162 (1966)

30. R. Kelly, V. van Rheenen, Tetrahedron Lett. 1973, 1709
31. W.v. Sowinski, Chem.Ber. 24, 2358 (1891)
32. P.L. Creger, J. Am.Chem.Soc. 89, 2500 (1967),
Org. Synth. 50, 58 (1970)
33. L. Westman, Ark. Kemi 12, 161 (1958)
34. Siehe z.B. E.L. Eliel, V.G. Badding, M.N. Rerick,
J. Am.Chem.Soc. 84, 2371 (1962)
35. E.J. Corey, J.W. Suggs, Tetrahedron Lett. 1975, 2647
36. M.W. Rathke, D.F. Sullivan, Synth.Comm. 3, 67 (1973)
37. S.L. Hartzell, D.F. Sullivan, M.W. Rathke, Tetrahedron Lett.
1974, 1403
38. S. Sternhell, Q. Rev., Chem.Soc. 23, 236 (1969)
39. R.M. Silverstein, C.G. Bassler, T.C. Morrill, Spectrometric
Identification of Org. Compounds, 3. Edition, J. Wiley & Sons Inc.,
New York 1974
40. W.H. Hartung, F.S. Crossley, J. Am.Chem.Soc. 56, 158 (1934)
41. M.W. Rathke, D.F. Sullivan, J. Am.Chem.Soc. 95, 3050 (1973)
- 42 a. M.F. Ansell, S.S. Brown, J. Chem.Soc. 1958, 3956
b. M.F. Ansell, J.W. Drucker, J. Chem.Soc. 1961, 206
43. A.B. Meckler, S. Ramachandran, S. Swaminathan, M.S. Newman,
Org. Synth. Coll. Vol. V, 743
44. Z.G. Hajos, D.R. Parrish, J. Org.Chem. 39, 1615 (1974)
45. U. Eder, G. Sauer, R. Wiechert, Angew.Chem. 83, 492 (1971)
46. J. Gutzwiller, B. Buchschacher, A. Fürst, Synthesis 1977, 167

47. F.W. Heyl, M.E. Herr, J. Am.Chem.Soc. 75, 1918 (1952)
48. P. Houdewind, "Elektrophile Substitutie von Dienaminen",
Thesis, Universität Amsterdam 1973
49. G.H. Hoffmann, Diplomarbeit, S. 23, Ruhr-Universität Bochum, 1976
50. S. Swaminathan, M.S. Newman, Tetrahedron 2, 88 (1958)
51. A. Ercoli, D.B.P. 1068256 (5.11.1959) Chem.Abstr. 57, 4729
52. D.H. Williams, I. Fleming, Spektroskopische Methoden in der
organischen Chemie, 2. Auflage, S. 105, Thieme Verlag,
Stuttgart 1971
- 53 a. L.F. Fieser, M. Fieser: Reagents of Organic Synthesis,
Vol. 1, S. 136, Wiley & Sons Inc., New York 1967
- 53 b. J. Fried, J.W. Brown, M. Applebaum, Tetrahedron Lett.1965, 849
54. H. Günther, NMR-Spektroskopie, Thieme Verlag, Stuttgart 1973
 - a. S. 107
 - b. S. 76
 - c. S. 113
55. E.W. Colvin, J. Martin, B. Shroot, Chem.Ind. (London) 1966, 2130
56. S. Mitsui, S. Imaizumi, Y. Esashi, Bull.Chem.Soc. Jpn. 43,
2143 (1970)
57. O. Hofer, N.L.Allinger, E.L.Elial (Ed.), Topics in Stereochemistry,
Vol.9, S.111, Wiley, New York 1976
58. P.v.R.Schleyer in L.F. Fieser, M. Fieser, Reagents of Organic
Synthesis Vol. 1, S.1180, Wiley & Sons Inc., New York 1967
59. Siehe z.B. B. Wiberg, J. G. Pfeiffer, J. Am.Chem.Soc. 92, 553 (1970)
60. H. Schmidt, P. Karrer, Helv. Chim. Acta 32, 1371 (1949)
61. H. Haubenstock, J. Org.Chem. 38, 1765 (1973)

62. J. Fajkös, Collect. Czech.Chem.Comm. 24, 2284 (1959)
63. J. E. McMurry, J. Am.Chem.Soc. 90, 6821 (1968)
64. L.F. Fieser, J. Am.Chem.Soc. 76, 1945 (1954)
65. G.R. Pettit, E.E. von Tamelen, Org. React. 12, 356 (1962)
66. E.J. Corey, M. Ohno, R.B. Mitra, P.A. Vatakencherry, J. Am.Chem.Soc. 86, 478 (1964)
67. R. Adams, L.H. Ulich, J. Am.Chem.Soc. 42, 599 (1920)
68. Siehe z.B. Organikum, 11. Auflage, S. 453, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1972
69. V. Prelog, W. Acklin, Helv.Chim. Acta 39, 748 (1956)
70. Lit. ²²⁾, S. 15
71. G. Snatzke, Tetrahedron 21, 413 (1965)
72. Siehe z.B. G. Snatzke, in S.F. Mason(Ed.), Optical Activity and Chiral Discrimination, S.43, D.Reidel Publishing Company, Dordrecht 1979
- 73 a. Siehe z.B. T.M. Hooker, J. A.Schellmann, Biopolymers 9, 1319 (1970)
b. H. Dorcal-Mathelier, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1975
c. U. Rudolph, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1979
74. DMS-UV-Atlas org. Verbindungen, Vol. II, Spektrum D 2/8, Butterworths 1966
75. A. Steinmetz, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1976
76. W. Klyne, P.M. Scopes, in F.Ciardelli, P. Salvatori (Ed.), Fundamental Aspects an Recent Developments in Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism, S. 126, Heyden, London 1973
77. W. Kuhn, Trans. Faraday Soc. 46, 293 (1930)

78. G. Snatzke, Angew.Chem. 91, 380 (1979)
79. G. Snatzke, Tetrahedron 21, 439 (1965)
80. Siehe z.B. M. Legrand, in Salvatori, Ciartelli, Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism, S. 285, Heyden, London 1973
81. A. Burawoy, Ber.Dtsch. Chem. Ges. 63, 3155 (1930)
82. P. Crabbé, Chem. Ind. (London) 1969, 917
83. G.H. Hoffmann, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1976
84. Siehe z.B. G. Snatzke, P.C.Ho, Tetrahedron 27, 3645 (1971)
85. J. W. Wilt, W.W. Pawlikowski, Jr. , J.J. Wieczorek J. Org. Chem. 37, 820 (1972)

Lebenslauf :

Persönliche Daten :

Geburtsdatum: 1. 2. 1951
Geburtsort: Oberweißenbach/ Bayern
Eltern: Gustav Hoffmann und Ella Hoffmann, geb.
Wunderlich
Familienstand: verh., Eheschließung am 17. 10. 1975 mit
Evi Friedrich

Schulausbildung:

1957-1963 Besuch der Volksschulen in Oberweißenbach
und Helmbrechts/ Bayern
1963-1967 Besuch der Staatl. Realschule Helmbrechts,
Abschluß: Mittlere Reife
1967-1971 Absolvierung des Staatl. Gymnasiums Münch-
berg/ Bayern (Math. -nat. Zweig),
Abschluß: Abitur

Hochschulausbildung:

Okt. 1971- Sept. 1976 Studium der Chemie an der Ruhr-Universität
Bochum, Abschluß: Diplom
Nov. 1976- Dez. 1979 Promotion am Lehrstuhl für Strukturchemie
bei Prof. Dr. G. Snatzke
Dez. 1979 Promotionsprüfung

Beruflicher Werdegang:

März 1977- Dez. 1979 Assistententätigkeit am Lehrstuhl für Struktur-
chemie
Dez. 1979 Wissenschaftlicher Assistent am Lehrstuhl
für Strukturchemie der Ruhr-Univ. Bochum

Druck: D. Gräbner, 8602 Altendorf - Tel. 09545/8791